ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG

VON

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCI. BAND. 4. HEFT

MIT 4[illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1916

Ausgegeben am [illegible] 1916.

Preis des Bandes (6 Hefte) M. 21.—.

Inhalt.

Bücherschau:

Über die Adsorption durch Kohle in alkoholischen Lösungen.

Von

Bror Gustafson.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Stockholm.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 11. 15.)

Einleitung.

Es ist eine bekannte Tatsache, dass pulverförmige und poröse Körper, wenn sie in Berührung mit einem Gase oder einer Lösung gebracht werden, das Vermögen besitzen, grosse Mengen davon an ihrer Oberfläche zu verdichten, und somit die Konzentration des Gases oder der Lösung vermindern.

Nach dem Vorschlag von E. du Bois-Reymond wird dieser Vorgang als Adsorption bezeichnet, im Gegensatz zu der Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten.

Als die Theorie der festen Lösungen aufgestellt wurde, glaubte man anfangs infolge der Ähnlichkeit zwischen den äusseren Umständen bei festen Lösungen und Adsorption, dass es sich in beiden Fällen um eine feste Phase von veränderlichem Gehalte handle, und dass durch diese Auffassung die Adsorption erklärt werden könnte. Es zeigte sich indessen bald durch Untersuchungen von Küster[1]), Schmidt[2]), Appleyard und Walker[3]) und anderen, dass dieser vermutete Zusammenhang zwischen der Theorie der festen Lösungen und der Adsorption nicht vorhanden war. Es war besonders die Tatsache, dass der Adsorptionskoeffizient, d. h. das Verhältnis zwischen den Konzentrationen in der festen und der flüssigen Phase mit steigender Konzentration in der Lösung abnahm, welche diese Adsorptionstheorie unhaltbar machte. Dass die Adsorption aber, wenigstens teilweise als eine

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, **445** (**1894**); Lieb. Ann. **283**, **360** (**1895**).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, **56** (**1894**).
[3]) Journ. Chem. Soc. **69**, **1334** (**1896**).

feste Lösung aufgefasst werden muss, ist in der letzteren Zeit besonders von G. v. Georgevics[1]) hervorgehoben worden. Die Beziehung zwischen adsorbierter Menge x und Konzentration c wurde mittels der Formel dargestellt:

$$x = k \cdot c^n, \tag{1}$$

wo k und n Konstante sind, n meistens von einem Wert von 0·1 bis 0·5[2]). Vom Standpunkt der Theorie der festen Lösungen würden die kleinen n-Werte gemäss dem Verteilungsgesetz von Nernst eine vielfach kleinere Molekulargrösse in dem Adsorbens als in der Lösung voraussetzen.

Die noch von vielen Forschern angenommene Theorie der Adsorption als ein Oberflächenphänomen, welches von der Grenzflächenspannung zwischen fester und flüssiger Phase bedingt wird, ist in einer grossen Arbeit von H. Freundlich[3]) dargelegt worden. Dieser Forscher hat auch auf eine andere Gesetzmässigkeit aufmerksam gemacht, als in der Formel (1) zutage kommt. Es gilt nämlich die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dm} = \lambda \frac{a - x}{v}, \tag{2}$$

die integriert gibt:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a - x}. \tag{2a}$$

Hier bedeutet a die im Volumen v gelöste Menge, m ist das Adsorbens, x die adsorbierte Menge und λ eine Konstante. Das λ ändert sich mit der Anfangskonzentration, und zwar ist:

$$\lambda = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{-p}. \tag{2b}$$

Durch Reihenentwicklung und Vernachlässigung der höheren Glieder geht diese Formel in (1) über.

Nicht lange nachdem die Freundlichsche Theorie hervorgetreten war, begann eine neue Ansicht sich über die Adsorption geltend zu machen. Schmidt[4]), der eingehend die Adsorption von Jod und Essigsäure in Kohle studierte, fand, dass die Adsorption bis zu einer oberen Grenze verläuft, bei welcher die Kohlenoberfläche gesättigt wird. Er

---

[1]) Monatshefte f. Chemie **32**, 655 (1911); **32**, 1075 (1911); **33**, 45 (1912); **34**, 733 (1913); **34**, 751 (1913); Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 269 (1913); **87**, 669 (1914).

[2]) Freundlich, Kapillarchemie, 1909, S. 150.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 385 (1906).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 689 (1910); **77**, 641 (1911); **78**, 667 (1912); **83**, 674 (1913).

hat eine neue Theorie der Adsorption entwickelt, und zwei Formeln aufgestellt, von denen er als endgültig die folgende betrachtete:

$$\frac{a-x}{v} S = k e^{A \frac{S-x}{S}} . x, \tag{3}$$

S ist die Sättigung, k und A Konstanten, a, v und x haben dieselbe Bedeutung wie in der Formel (2). Diese Formel hält Schmidt auf Grund seiner späteren Untersuchungen [Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 103 (1916)] nicht mehr aufrecht.

Arrhenius[1]) nimmt auch eine Sättigung an, er entwickelt daraus eine neue Formel der Adsorption, und leitet die folgende Differentialgleichung ab:

$$\frac{dx}{dc} = k \frac{S-x}{x}, \tag{4}$$

oder integriert:

$$\log \frac{S-x}{S} - 0{\cdot}4343 \cdot \frac{x}{S} = \frac{1}{k} \cdot c, \tag{4a}$$

wo c die Gleichgewichtskonzentration ist. Diese Formel enthält nur eine empirische Konstante.

Gleichzeitig mit Schmidt hat auch Marc[2]) in seinen Untersuchungen über die Adsorption von Farbstoffen durch Kristalle das Vorkommen der Sättigung dargetan. Im Unterschied zu Schmidt macht er aber geltend, dass die Adsorptionskurven nicht stetig verlaufen, sondern einen Knickpunkt aufweisen, wenn das Adsorptionsmaximum erreicht wird. Bis zu diesem Punkt konnten aber die von ihm untersuchten Kurven recht gut durch die Formel von Freundlich (1) wiedergegeben werden.

Es war besonders meine Absicht, zu untersuchen, ob auch bei Alkohollösungen ein Adsorptionsmaximum nachgewiesen werden konnte, als ich auf Anregung von Herrn Professor H. von Euler diese Untersuchung vornahm. Bevor ich meine Resultate anführe, will ich eine Abhandlung von Williams[3]) über die Adsorption in Lösungen und einige Einwände von Dora Schmidt-Walter[4]) etwas besprechen.

Williams weist zuerst darauf hin, dass alle älteren Adsorptionsversuche unter der Voraussetzung berechnet sind, dass das Volumen der Lösung konstant sei. Dies ist aber keineswegs der Fall; das Lösungsmittel wird ebensowohl wie der gelöste Stoff adsorbiert. Sind nun

[1]) Meddel. från K. Vet. Akad:s Nobelinstitut [2] Nr. 7 (1911).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 710 (1911); **81**, 641 (1913).
[3]) Meddel. från. K. Vet. Akad:s Nobelinstitut [2] Nr. 27 (1913).
[4]) Kolloid-Zeitschr. **14**, 242 (1914).

die Konzentrationen vor und nach der Adsorption c_0 und c (in g pro g Lösung), ist M die Masse der Lösung und G die Masse der Kohle, und nehmen wir anfangs an, dass die Masse des Lösungsmittels konstant sei, so ist die adsorbierte Menge:

$$u_0 = \frac{M}{G} \frac{c_0 - c}{1 - c}. \tag{5}$$

Nun wird in der Tat w Gramm Lösungsmittel adsorbiert und die wahre adsorbierte Menge gelösten Stoffs wird sodann:

$$u = u_0 + w \frac{c}{1 - c}. \tag{6}$$

Schmidt hat seine Resultate unter Voraussetzung, dass die Masse der Lösung konstant sei, berechnet, und er erhält dann, wir benutzen dieselben Bezeichnungen wie oben, als Ausdruck für die adsorbierte Menge:

$$x = \frac{M}{G} (c_0 - c). \tag{7}$$

Man erkennt, dass:

$$x = u_0 (1 - c).$$

Es zeigte sich nun, dass das von Schmidt gefundene Adsorptionsmaximum kein wirkliches Maximum war, denn die Werte u_0 stiegen noch immer mit der Konzentration, während x konstant blieb, oder sogar abzunehmen begann.

Graphisch wird die Beziehung zwischen u_0 und c von Williams in einer Kurve dargestellt, deren Form Fig. 1 zeigt.

u_0 steigt zuerst, erreicht ein Maximum, fällt darauf, geht durch Null hindurch und wird $-\infty$ für $c = 1$.

Dora Schmidt-Walter wendet nun gegen Williams ein: „Mit der Theorie von Williams kann ich mich nicht einverstanden erklären, da offenbar das Maximum der Adsorption erreicht wird, wenn das Adsorbens mit dem reinen Lösungsmittel in Beziehung steht. In Wirklichkeit kann zwar dann das Maximum schon bei verdünnteren Lösungen erreicht werden, wenn von dem Lösungsmittel nicht viel adsorbiert wird. Es ist auch nicht statthaft, gelösten Stoff und Lösungsmittel in bezug auf Adsorption einfach zu vertauschen. Die Form der Kurve muss daher eine andere sein, als Williams annimmt, sie muss steigen, und theoretisch das Maximum bei $c = 1$ erreichen."

Es möge indessen beobachtet werden, dass die Formel (5) ebensowohl wie die Formel (7), die D. Schmidt-Walter zur Berechnung ihrer Resultate verwendet hat, verlangt, dass u_0 bzw. x gleich Null wird

für $c_0 = c$. Dies findet statt, wenn von gelöstem Stoff und Lösungsmittel gerade die Mengen adsorbiert werden, die ihren Konzentrationen in der Lösung entsprechen. Zuletzt hat auch Williams betont, dass u (= wahre Adsorption), nicht u_0, ein Maximum erreicht, wenn das Adsorbens mit dem reinen Lösungsmittel in Berührung gebracht wird.

Dora Schmidt-Walter hat die Versuche von C. G. Schmidt[1]) und Williams über die Adsorption von Essigsäure durch Kohle wiederholt, und diese über ein grosses Konzentrationsgebiet ausgedehnt, so dass sie mit Lösungen bis zu einem Gehalte von 74 % arbeitet. Die Resultate sind graphisch in Fig. 2 dargestellt[2]).

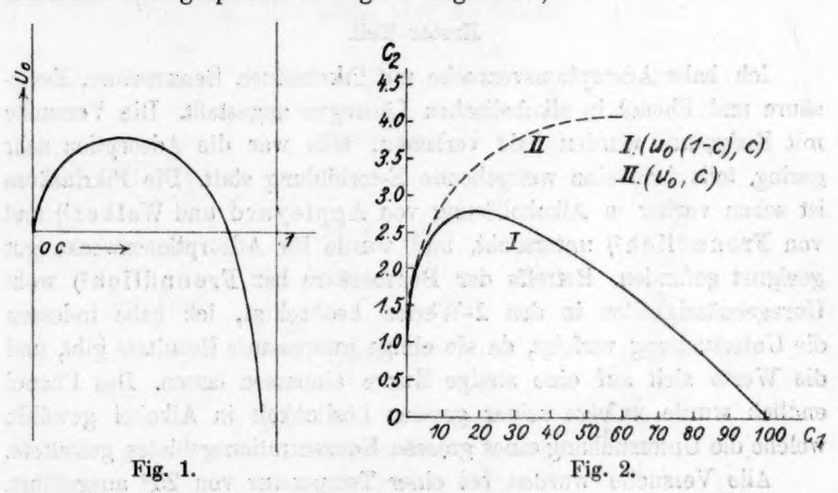


Fig. 1. Fig. 2.

Es wurde gefunden, dass die Werte $u_0 (1 - c)$ schnell abnahmen, während die Werte u_0 noch stiegen. D. Schmidt-Walter schreibt: „Man sieht deutlich, dass die Adsorption fortdauernd zunimmt, das Maximum wird wahrscheinlich erst beim Behandeln der Kohle mit reiner Essigsäure erreicht. Der Vorgang der Kurve ist nicht ganz sicher, weil auch etwas Wasser adsorbiert wird, aber jedenfalls ist keine Abnahme der Adsorption, wie Williams annimmt, zu beobachten."

Nun muss bemerkt werden, dass die ausserordentlich grossen Versuchsfehler, mit denen alle Adsorptionsversuche besonders bei höheren Konzentrationen behaftet sind, die Resultate in diesem speziellen Falle

---

[1]) Loc. cit.

[2]) C_1 ist die Konzentration in Prozenten der Lösung, C_2 die in 10 g Kohle adsorbierte Menge. Vgl. auch Fig. 6. Die Werte u_0 sind nicht aus $C_2 = u_0 (1 - c)$ durch Division mit $(1 - c)$, sondern in anderer Weise berechnet, worüber auf die Originalabhandlung hingewiesen werden muss.

insoweit unsicher machen, dass man nicht entscheiden kann, ob die $u_0(1-c)$-Kurve, und damit auch die u_0-Kurve nicht die c-Achse in einiger Entfernung von $c = 1$ schneidet. Und für einen solchen Verlauf der Kurven spricht, dass Williams in einer 96·3 %igen Lösung negative Adsorption beobachtet hat. In zwei anderen Fällen, wo die Verf. eine ausgeprägte negative Adsorption gefunden hat, Essigsäure in Benzol und Toluol, ist es ohne weiteres klar, dass die u_0-Kurve in der von Williams in Fig. 1 angegebenen Weise verläuft. Die Werte u_0 werden leicht durch Division von C_2 mit $(1-c)$ erhalten.

Erster Teil.

Ich habe Adsorptionsversuche mit Pikrinsäure, Benzoesäure, Essigsäure und Phenol in alkoholischen Lösungen angestellt. Die Versuche mit Essigsäure wurden bald verlassen, teils war die Adsorption sehr gering, teils fand eine weitgehende Esterbildung statt. Die Pikrinsäure ist schon vorher in Alkohollösung von Appleyard und Walker[1]) und von Freundlich[2]) untersucht, und wurde für Adsorptionszwecke gut geeignet gefunden. Betreffs der Benzoesäure hat Freundlich[2]) wohl Unregelmässigkeiten in den λ-Werten beobachtet, ich habe indessen die Untersuchung verfolgt, da sie einige interessante Resultate gibt, und die Werte sich auf eine stetige Kurve einpassen lassen. Das Phenol endlich wurde zufolge seiner grossen Löslichkeit in Alkohol gewählt, welche die Untersuchung eines grossen Konzentrationsgebietes gestattete.

Alle Versuche wurden bei einer Temperatur von 25° ausgeführt. Als Adsorptionsgefässe dienten Röhren aus Jenaglas eines Volumens von etwa 75 ccm. Die Versuche wurden stets mit 50 ccm Lösung ausgeführt, die in den Röhren eingewogen wurde, nachdem diese mit 0·5 bis 3·5 g Kohle beschickt worden waren. Die angewandte Kohle war von Merck und als Carbo animalis purissimus bezeichnet. Ihr Aschegehalt betrug 5·16 %. Sie ist zufolge ihres hohen Grades von Reinheit und grossen Adsorptionsvermögens zu Adsorptionszwecken sehr geeignet. Vor der Verwendung wurden die gröbsten Kohlekörnchen durch Siebung ausgeschieden. Die Kohle wurde auf 116° während mehrerer Stunden erhitzt und dann im Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt. Damit wurde erreicht, dass die Feuchtigkeit der Kohle bis zu einem Minimum herabgesetzt wurde, wie folgende Versuche zeigen, die bei verschiedenen Gelegenheiten ausgeführt sind.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit.

Tabelle 1.

Der Tiegel	20·2880
„ „ + Kohle	21·2592
„ „ + „ , erhitzt 116°	21·2596
Der Tiegel	14·9393
„ „ + Kohle	15·5922
„ „ + „ , erhitzt 116°	15·5937
„ „ + „ , „ 116°	15·5924
„ „ + „ , „ 116°	15·5941
Der Tiegel	14·9410
„ „ + Kohle	15·4830
„ „ + „ , erhitzt 116°, 2·5 Stunden	15·4829
„ „ + „ , „ 116°, 8·5 „	15·4832
Der Tiegel	14·9389
„ „ + Kohle	15·8583
„ „ + „ , erhitzt 116°	15·8583
Der Tiegel	11·2696
„ „ + Kohle	11·9365
„ „ + „ , erhitzt 116°	11·9367
„ „ + „ , „ 116°	11·9364
Der Tiegel	14·9398
„ „ + Kohle	15·9261
„ „ + „ , erhitzt 116°	15·9269
Der Tiegel	14·9388
„ „ + Kohle	15·6095
„ „ + „ , erhitzt 116°, 4 Stunden	15·6096

In keinem einzigen Fall kann ein Abnehmen des Gewichts durch die Erhitzung beobachtet werden. Der Feuchtigkeitsgehalt ist praktisch gleich Null.

Ich habe schon in einer kürzlich erschienenen vorläufigen Mitteilung[1]) die Resultate teilweise veröffentlicht, lege aber nun hier das vollständige Versuchsmaterial vor.

Die Versuche mit Benzoesäure, die zuerst angestellt wurden, sind mit genau 2 g Kohle ausgeführt. Infolge der davon bedingten langen Zeit für das Einwiegen der Kohle, wird diese aus der Luft etwas Feuchtigkeit aufnehmen. Der dadurch entstandene Fehler wird aber keinen anderen Einfluss haben, als dass die x- bzw. u_0-Werte etwas zu klein gefunden worden sind, da sie sich auf eine zu grosse Kohlenmenge beziehen. Tabelle 2 stellt die Versuche dar. Im Vergleich sind die unter der Annahme von konstantem Volumen der Lösung berech-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 21, 459 (1915).

neten Werte in der dritten Kolonne unter x mitgenommen. Die mit einem Stern bezeichneten Werte beziehen sich auf eine frühere Versuchsreihe. Norm. = Schlusskonzentration in g-Äquivalenten pro Liter.

Tabelle 2.

Benzoesäure.

u_0	$u_0(1-c)$	x	c_0	c	Norm.
—	—	0·026*	—	—	0·0046
—	—	0·077*	—	—	0·0264
—	—	0·087*	—	—	0·0284
0·085	0·085	0·085	0·00867	0·00438	0·0296
—	—	0·095*	—	—	0·0378
—	—	0·115*	—	—	0·0580
0·125	0·124	0·125	0·0162	0·0100	0·0654
0·129	0·129	—	0·0179	0·0115	—
—	—	0·129*	—	—	0·0727
—	—	0·166*	—	—	0·1437
0·193	0·187	0·185	0·0425	0·0332	0·2179
0·197	0·190	—	0·0455	0·0361	—
—	—	0·215*	—	—	0·311
0·233	0·218	0·225	0·0774	0·0667	0·441
—	—	0·243*	—	—	0·485
0·259	0·232	0·254	0·1139	0·1027	0·691
0·268	0·237	0·250	0·1253	0·1138	0·770
0·279	0·241	0·258	0·1472	0·1359	0·927
0·308	0·250	0·286	0·1992	0·1875	1·304
0·306	0·247	0·285	0·2023	0·1908	1·325
0·333	0·244	0·278	0·2769	0·2658	1·906
0·346	0·249	0·289	0·2906	0·2793	2·008
0·351	0·244	0·245	0·3131	0·3052	2·220

Die Tabelle 3 stellt einen Versuch dar, der mit einer offenbar stärker adsorbierenden Kohle ausgeführt ist[1]).

Tabelle 3.

Röhre	Schüttelungszeit	u_0	c_0	c	Norm.
1	geschüttelt, aufgenommen	0·270	0·0901	0·0781	0·520
2	2 Stunden	0·271	0·0901	0·0780	0·521
3	7 "	0·266	0·0901	0·0782	0·521
4	24 "	0·271	0·0901	0·0780	0·520

Das Gleichgewicht stellt sich ausserordentlich schnell ein, wie auch Freundlich[2]) gefunden hat. Schmidt[3]), Ostwald[4]) und Georgie-

[1]) Das Adsorptionsvermögen ändert sich wahrscheinlich mit der Vorbehandlung der Kohle.

[2]) Loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 689 (1910).

[4]) Lehrbuch der allgem. Chemie, Stöchiometrie, 1891, S. 1096.

vics[1]) haben ein erheblich langsameres Einstellen des Gleichgewichtes beobachtet, das von Temperatur und Konzentration der Lösung mehr oder weniger beeinflusst wird. Bei meinen Versuchen hat sich das Gleichgewicht bei verschiedenen Konzentrationen jedenfalls nach drei Stunden eingestellt, wie aus Tabelle 4 hervorgeht.

Tabelle 4.

Benzoesäure.

Versuch	Zeit	ccm Lösung	ccm 0·0809-norm. *KOH* vor der Adsorption	nach der Adsorption
1.	3 Stunden	5	3·19	1·64
	15 „	5	3·19	1·62
2.	3 „	5	6·00	3·67
	14 „	5	6·00	3·68
3.	3 „	5	12·25	8·88
	14 „	5	12·25	8·88
4.	3 „	5	18·55	14·41
	14 „	5	18·55	14·40

Wenn wir die Tabelle 2 betrachten, erkennen wir sogleich, dass die im Sinne von Schmidt berechneten Werte $u_0(1-c)$ ein Maximum aufweisen, während u_0 noch wächst. Fig. 3 zeigt das Aussehen der u_0- bzw. $u_0(1-c)$-Kurven.

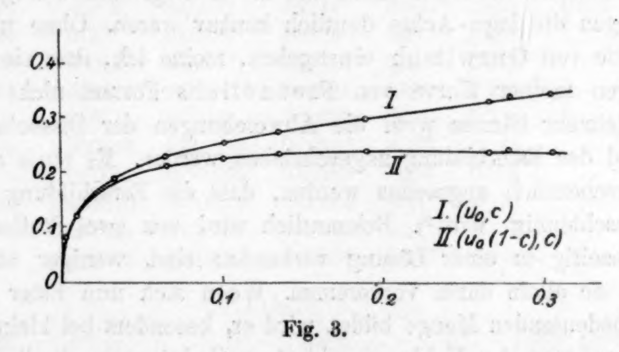


Fig. 3.

Wie ich schon erwähnt habe, hat Freundlich bei der Benzoesäure Unregelmässigkeiten in den λ-Werten beobachtet. Als ich nun die Logarithmen u_0 und c in ein Koordinatensystem eintrug, zeigte es sich, dass die Kurve ausgeprägt konvex gegen die $\log c$-Achse war. Die Formel von Freundlich kann also nicht die Resultate wieder-

[1]) Loc. cit.

geben, die u_0-Werte wurden bei kleinen Konzentrationen zu klein gefunden.

Dieses Versagen der Freundlichschen Formel ist bemerkenswert, denn in den weitaus meisten Fällen hat die Exponentialformel sich für kleine Konzentrationen als richtig erwiesen. Eine der wenigen Ausnahmen hiervon, die man in der Adsorptionsliteratur findet, ist eine Untersuchung von Gurwitsch[1]) über die Adsorption durch Floridin von Benzoe- und Valeriansäure in Benzol- und Benzinlösungen. Die gefundenen Werte sind viel grösser als die nach der Exponentialformel berechneten, und die Abweichungen wachsen stark mit der Verdünnung der Lösung. Die Resultate werden dagegen durch die Formel:

$$x = A + K . c^n \tag{8}$$

wiedergegeben.

Die Konstante A würde nach Gurwitsch ein Mass besonderer Attraktionskräfte zwischen Lösungsmittel und gelöstem, zwischen Adsorbens und adsorbiertem Stoffe, die physiko-chemische Attraktionskraft sein.

Diese letztere Formel (8) wird in die Formel (1) übergeführt, wenn die adsorbierten Mengen x mit einem konstanten Wert A vermindert werden. Als ich nun Gurwitsch's Arbeit die Logarithmenkurven der in dieser Weise reduzierten x-Werte, wie auch der anfänglichen x-Werte und c zeichnete, so ergab sich, dass sie trotz grossen Unregelmässigkeiten gegen die $\log c$-Achse deutlich konkav waren. Ohne näher auf die Theorie von Gurwitsch einzugehen, meine ich, dass sie die Abweichungen meiner Kurve von Freundlichs Formel nicht erklären kann. Vielmehr können wohl die Abweichungen der Dissociation der Säure und der Esterbildung zugeschrieben werden. Es muss als ziemlich wahrscheinlich angesehen werden, dass die Esterbildung von der Kohle beschleunigt wird[2]). Bekanntlich wird von zwei Stoffen, wenn sie gleichzeitig in einer Lösung vorhanden sind, weniger adsorbiert, als wenn sie allein darin vorkommen. Wenn sich nun Ester in einer nicht unbedeutenden Menge bildet, wird er, besonders bei kleinen Konzentrationen, von der Kohle adsorbiert, und drängt somit die Adsorption der Säure zurück.

Wenn also die Esterbildung die Adsorption der Benzoesäure störend beeinflusst, scheint dies bei der Pikrinsäure nicht der Fall zu sein. Freilich bildet sich auch hier Ester, aber nur in geringem Grade; Versuche, die indessen nur qualitativ durchgeführt werden konnten, gaben

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 323 (1914).
[2]) Freundlich, loc. cit., S. 412.

einen Estergehalt von 3 %, auf die Konzentration der Säure bezogen. Die Logarithmenkurve ist für kleine Konzentrationen eine Gerade.

Die Tabellen 5 und 6 geben zwei bei verschiedenen Gelegenheiten ausgeführte Versuchsreihen wieder. Die Bedeutung der zwei letzten Kolumnen wird später besprochen werden.

Pikrinsäure.

Tabelle 5.

G	M	c_0	c	Norm. C	u_0	$0.91 . C^{0.269}$	$u = u_0 + w \frac{c}{1-c}$	w_1
0.845	40.99	0.05863	0.04783	0.1696	0.550	0.565	0.587	0.297
1.116	41.06	0.06112	0.04700	0.1663	0.545	0.562	0.582	0.341
1.616	40.99	0.05863	0.03903	0.1375	0.517	0.534	0.547	0.416
2.060	40.97	0.05863	0.03444	0.1207	0.498	0.516	0.526	0.458
2.718	41.07	0.06112	0.03040	0.1067	0.479	0.499	0.502	0.647
2.144	40.87	0.05163	0.02788	0.0976	0.466	0.487	0.487	0.742
2.718	40.89	0.05163	0.02298	0.0803	0.441	0.462	0.459	0.894
3.393	40.98	0.05863	0.02284	0.0795	0.442	0.461	0.460	0.804
1.544	40.46	0.03638	0.02036	0.0710	0.429	0.447	0.443	0.904
3.095	40.87	0.05163	0.02031	0.0701	0.422	0.446	0.438	1.14
2.015	40.48	0.03638	0.01649	0.0573	0.403	0.423	0.415	1.22
0.998	40.15	0.02489	0.01518	0.0528	0.397	0.413	0.408	1.05
2.506	40.47	0.03638	0.01302	0.0452	0.382	0.396	0.392	1.06
1.810	40.14	0.02489	0.00927	0.0321	0.350	0.359	0.357	0.983
1.185	39.94	0.01571	0.00627	0.0217	0.320	0.325	0.325	0.810
1.736	39.94	0.01571	0.00364	0.0126	0.279	0.281	—	—
1.054	39.80	0.008503	0.00217	0.00747	0.240	0.244	—	—
1.035	39.73	0.007651	0.00169	0.00581	0.229	0.228	—	—
2.636	39.94	0.01571	0.00143	0.00370	0.217	0.202	—	—
2.037	39.80	0.008503	0.000484	0.00167	0.157	0.163	—	—
1.863	39.74	0.007651	0.000395	0.00132	0.155	0.153	—	—
1.244	39.69	0.003895	0.000158	0.00054	0.119	0.121	—	—
2.554	39.73	0.007651	0.000154	0.00053	0.117	0.120	—	—
2.313	39.67	0.003895	0.000022	0.00007	0.067	0.070	—	—

Tabelle 6.

G	M	c_0	c	Norm. C	u_0	$1.023 . C^{0.295}$	w_1
0.329	41.13	0.05933	0.05489	0.1949	0.587	0.632	0.745
0.835	41.13	0.05933	0.04857	0.1723	0.557	0.609	1.019
1.573	41.14	0.05933	0.04035	0.1421	0.517	0.577	1.428
2.564	41.15	0.05933	0.03044	0.1067	0.478	0.529	1.625
0.610	40.42	0.03201	0.02531	0.0885	0.456	0.500	1.694
1.050	40.42	0.03201	0.02104	0.0734	0.431	0.474	2.001
1.584	40.43	0.03201	0.01654	0.0576	0.402	0.441	2.319
2.461	40.38	0.03201	0.01059	0.0368	0.355	0.386	2.897
0.530	40.00	0.01530	0.01058	0.0369	0.360	0.386	—

Tabelle 6 (Fortsetzung).

G	M	c_0	c	Norm. C	u_0	$1.023 \,.\, C^{0.295}$	w_1
0.669	39.94	0.01376	0.008074	0.0280	0.343	0.357	—
1.093	40.00	0.01530	0.006604	0.0228	0.321	0.336	—
0.995	39.94	0.01376	0.006068	0.0210	0.311	0.327	—
1.683	40.02	0.01530	0.003737	0.0129	0.276	0.284	—
1.605	39.91	0.01376	0.003154	0.0109	0.265	0.270	—
0.710	39.76	0.007011	0.002537	0.00870	0.251	0.252	—
2.472	40.02	0.01530	0.001648	0.00568	0.221	0.222	—
1.023	39.79	0.007011	0.001474	0.00504	0.216	0.215	—
2.528	39.94	0.01376	0.001114	0.00384	0.200	0.198	—
1.384	39.79	0.007011	0.000762	0.00262	0.180	0.177	—
1.944	39.78	0.007011	0.000312	0.00108	0.137	0.137	—
1.042	39.65	0.002995	0.000142	0.000487	0.109	0.108	—
1.515	39.67	0.002995	0.000039	0.000134	0.077	0.074	—
2.123	39.67	0.002995	0.000020	0.000067	0.056	0.060	—

Wie aus den Tabellen hervorgeht, ist die Übereinstimmung zwischen u_0 und den nach der Exponentialformel berechneten Werten sehr gut für Konzentrationen, welche kleiner als 0.01 Mol im Liter sind; über diese Konzentration hinaus sind die Abweichungen von den berechneten Werten durchgehend negative. In meiner vorher erwähnten vorläufigen Mitteilung[1]) habe ich einen Versuch gemacht, sie als abhängend von der Adsorption des Lösungsmittels zu erklären. Unter Voraussetzung, dass die Formel von Freundlich auch für die Adsorption von Alkohol gültig ist, habe ich eine empirische Exponentialformel für Alkohol aufgestellt, bezüglich deren Einzelheiten ich mir erlaube, auf meine vorige Mitteilung hinzuweisen. Sind die mit Hilfe dieser Formel berechneten Mengen adsorbierten Alkohols w, so bedeuten die in der Kolonne $u = u_0 + w\frac{c}{1-c}$ stehenden Werte die wahren Mengen adsorbierter Pikrinsäure. Für Konzentrationen von 0.02 bis zu 0.1 Mol im Liter sind die so berechneten Werte kleiner, von 0.1 Mol im Liter und mehr grösser als die in der vorigen Kolonne stehenden Werte. Ich rechnete dann die Werte w_1 aus, welche die Formeln:

$$u = 0.91 \,.\, C^{0.269} = u_0 + w_1 \frac{c}{1-c} \qquad \text{(Tabelle 5)}$$

und

$$u = 1.023 \,.\, C^{0.295} = u_0 + w_1 \frac{c}{1-c} \qquad \text{(Tabelle 6)}$$

befriedigen würden. Das Resultat wird unter w_1 in den Tabellen wie-

[1]) Loc. cit.

dergefunden. Die Werte w_1 nehmen mit steigender Konzentration ab, und wie dies verstanden werden soll, will ich später besprechen.

Es möge nun erwähnt werden, dass die von Freundlich bei einigen starken Säuren, wie Trichloressigsäure, *o*-Nitrobenzoesäure und Salicylsäure beobachtete Zunahme der λ-Werte mit der Kohlenmenge auch bei Pikrinsäure in Alkohollösung stattfindet, wenn auch nicht in demselben hohen Grade, wie die folgenden Tabellen zeigen, die sich auf die Versuche in den Tabellen 5 und 6 beziehen.

Abgesehen von den letzten Werten jeder Reihe zeigen die λ-Werte einen deutlichen Gang mit der Kohlenmenge. Es möge indessen bemerkt werden, dass auch nicht mit dem berechneten u-Werte die Konstanz in den λ-Werten erreicht wird.

Georgievics[1]) hat mehrere Abhandlungen veröffentlicht, worin er eine neue Theorie der Sorption vorgelegt hat. Das Wesentliche dieser Theorie ist, wie ich schon erwähnt habe, dass ausser Adsorption auch

Tabelle 7.

c_0	$\frac{a}{v}$	G	λ	Mittelwert	$\lambda = 0{\cdot}466 \left(\frac{a}{v}\right)^{-0{\cdot}829}$
0·06112	0·0502	1·116	5·40	5·62	5·56
0·06112	0·0502	2·718	5·84		
0·05863	0·0481	0·845	5·52	5·84	5·78
0·05863	0·0481	1·616	5·74		
0·05863	0·0481	2·060	5·84		
0·05863	0·0481	3·393	6·27		
0·05163	0·0422	2·144	6·49	6·65	6·44
0·05163	0·0422	2·718	6·71		
0·05163	0·0422	3·095	6·75		
0·03638	0·0295	1·544	8·41	8·72	8·67
0·03638	0·0295	2·015	8·63		
0·03638	0·0295	2·506	9·12		
0·02489	0·0200	0·998	11·0	11·5	12·0
0·02489	0·0200	1·810	12·0		
0·01571	0·0126	1·185	17·0	18·4	17·5
0·01571	0·0126	1·736	18·4		
0·01571	0·0126	2·636	19·9		
0·008503	0·0068	1·054	35·2 ?	32·9	29·2
0·008503	0·0068	2·037	30·6		
0·007651	0·0061	1·035	31·8	33·3	32·0
0·007651	0·0061	1·863	34·5		
0·007651	0·0061	2·554	33·5		
0·003895	0·0031	1·244	56·4	53·6	56·0
0·003895	0·0031	2·313	50·7		

[1]) Loc. cit.

Tabelle 8.

c_0	$\frac{a}{v}$	G	λ	Mittelwert	$\lambda = 0.543 \left(\frac{a}{v}\right)^{-0.786}$
0·05933	0·0488	0·329	5·44		
0·05933	0·0488	0·835	5·49	5·61	5·83
0·05933	0·0488	1·573	5·60		
0·05933	0·0488	2·564	5·91		
0·03201	0·0259	0·610	8·64		
0·03201	0·0259	1·050	8·93	9·20	9·57
0·03201	0·0259	1·584	9·29		
0·03201	0·0259	2·461	9·95		
0·01530	0·0122	0·530	15·3		
0·01530	0·0122	1·093	16·9	17·5	17·3
0·01530	0·0122	1·683	18·3		
0·01530	0·0122	2·474	19·7		
0·01376	0·0110	0·669	17·5		
0·01376	0·0110	0·995	18·0	19·3	18·8
0·01376	0·0110	1·605	20·0		
0·01376	0·0110	2·528	21·8		
0·007011	0·0056	0·710	31·2		
0·007011	0·0056	1·023	32·9	33·5	32·0
0·007011	0·0056	1·384	35·0		
0·007011	0·0056	1·944	34·8		
0·002995	0·0024	1·042	63·7		
0·002995	0·0024	1·515	61·8	58·9	62·2
0·002995	0·0024	2·123	51·2		

feste Lösung im Adsorbens stattfindet. „Die Sorption ist demnach im wesentlichen ein Diffusionsvorgang, welcher dort, wo die Adsorption gering ist, also bei kleinen x-Werten, am reinsten in Erscheinung tritt"[1].

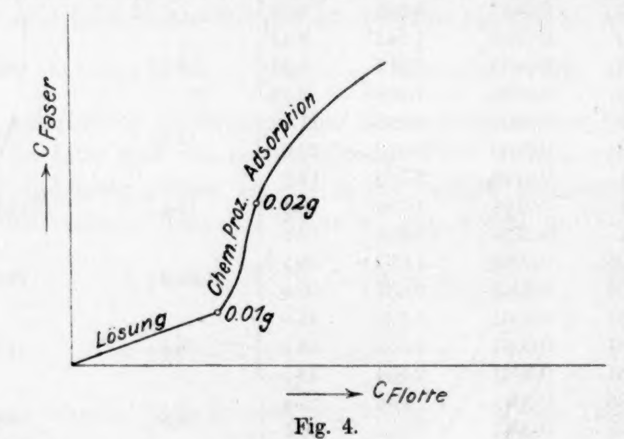


Fig. 4.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 675 (1914).

Besonders hat Georgievics bei der Aufnahme von Pikrinsäure durch Seide in Wasserlösung eine eigentümliche Erscheinung beobachtet, die er durch die Fig. 4 veranschaulicht[1]).

Bis zu der Anfangskonzentration 0·01 g in 100 ccm (die Endkonzentration = 0·0072 g in 100 ccm) findet also feste Lösung statt, im Konzentrationsgebiet von 0·01 g bis 0·02 g in 100 ccm (die Endkonzentration = 0·01 g in 100 ccm) ist der Vorgang ein chemischer Prozess und erst danach fängt die Adsorption an.

Einen solchen Vorgang der Adsorptionskurve habe ich bei der Kohle in Alkohollösung nicht beobachten können. Keine Neigung zur festen Lösung liegt auch bei sehr kleinen Konzentrationen vor. Tabelle 9 enthält die fünf letzten Werte der Tabelle 6 und Fig. 5 zeigt das Aussehen der Kurve bei diesen kleinen Konzentrationen.

Tabelle 9.

Versuch Nr.	Kohle in g	50 ccm Lösung enthält vor der Adsorption g Pikrinsäure	nach der Adsorption g Pikrinsäure	Aufgenommen	pro g Kohle	$\frac{C_{Kohle}}{C_{Lösung}}$
1	2·123	0·1188	0·00079	0·1180	0·0556	70·11
2	1·515	0·1188	0·00155	0·1173	0·0774	50·02
3	1·042	0·1188	0·00563	0·1132	0·1086	19·29
4	1·944	0·2790	0·01241	0·2666	0·1372	11·06
5	1·384	0·2790	0·03030	0·2487	0·1797	5·93

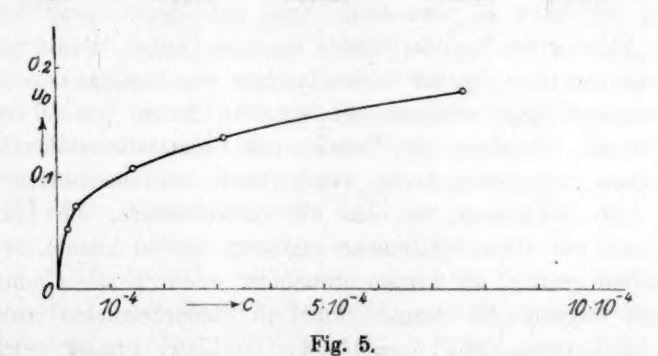


Fig. 5.

Der Adsorptionskoeffizient nimmt mit der Verdünnung der Lösung weiter zu.

Zweiter Teil.

Wie schon früher erwähnt wurde, habe ich Phenol zu Adsorptionsversuchen gewählt, 1. wegen seiner Inaktivität gegen Alkohol und

[1]) Monatsh. f. Chemie, Wien, 1911, S. 319 u. 1075.

Kohle, 2. wegen seiner grossen Löslichkeit in Alkohol, die es theoretisch möglich gemacht, den ganzen Konzentrationsbereich zu untersuchen. Praktisch war dies aber nicht tunlich, denn, ausser, dass die bei sehr hohen Konzentrationen beträchtlichen Versuchsfehler die Resultate unsicher machen, dauerte es bei einer Konzentration von ungefähr $c = 0{\cdot}7$ eine ganze Woche, ehe sich die Kohle aus der Lösung absetzte. Bei einem Versuche mit einer 86%igen Lösung setzte sich die Kohle so schwer ab, dass die Lösung selbst durch anhaltendes Zentrifugieren nicht klar wurde. Nach drei Monaten war indessen die Kohle etwa 2 cm gesunken. Die Bestimmung des Phenols wurde nach der Methode von Koppeschaar[1]) ausgeführt. 25—35 ccm 0·1-norm. Phenollösung wird mit 50 ccm 0·1-norm. Bromat-Bromidlösung (2·7837 g $KBrO_3$ + 10 g KBr im Liter) versetzt, man schüttelt, setzt dann 5 ccm konzentrierte Salzsäure unter Schütteln hinzu, schüttelt und lässt 15 Minuten stehen. Dabei wird das Phenol als Tribromphenol aus der Lösung niedergeschlagen. Hierauf setzt man 1·25 g KJ zu, schüttelt und titriert nach 2 Minuten das ausgeschiedene Jod mit 0·1-norm. Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von Stärke als Indikator. Nach einer Methode von Beckurts[2]), die, nebenbei gesagt, fehlerhaft ist, habe ich indessen die konzentrierte Salzsäure, die stets freies Chlor enthält, gegen Schwefelsäure vertauscht, nicht aber gegen konzentrierte, sondern eine 50%ige, um die starke Wärmeentwicklung bei der Verdünnung der Säure zu vermeiden. Auch mit dieser Stärke der Säure war die Fällung des Tribromphenols in einer halben Minute vollendet. Als Reaktionsgefässe dienten Stöpselflaschen aus Jenaglas von 300 ccm, deren eingeschliffener Stöpsel mit Scheidetrichtern von 50 ccm versehen waren. Nachdem die Phenol- und Bromat-Bromidlösungen in die Flaschen eingegossen waren, wurde durch den Scheidetrichter etwa 25 ccm Luft ausgesaugt, so dass die Schwefelsäure, die Jodkaliumlösung auch wie etwas Spülwasser zugesetzt werden konnte, ohne dass die Flaschen geöffnet zu werden brauchten, wodurch alle Bromverluste vermieden wurden. Es konnte nicht mit Sicherheit eine schwächere Lösung als 1-norm. (94·1 : 6 = 15·68 g im Liter) titriert werden, da das Tribromphenol in Alkohol löslich ist[3]). Eine Reihe Versuche mit schwächeren Lösungen gab freilich Resultate, die sehr gut von einer Exponentialformel wiedergegeben werden konnten, die einzelnen Paralleltitrierungen waren aber sehr unregelmässig.

[1]) Treadwell, Anal. Chemie II, S. 589.
[2]) Massanalyse, Braunschweig 1913, S. 422.
[3]) Eine 1-norm. Lösung wird vor der Titrierung mit zehn Teilen Wasser verdünnt.

Da nun eine, z. B. 50%ige Lösung vor der Titrierung mit 500 Teilen Wasser verdünnt werden musste, wurde so ein befriedigender Grad von Genauigkeit doch erreicht, dass aus jeder Röhre 3—4 Proben von 0·5 bis 2·0 g sorgfältig aufgewogen und in einem kalibrierten Normalmesskolben zu 250 ccm verdünnt wurden. Darauf wurden mit einer Normalpipette 3—4 Proben von 25 ccm ausgenommen und titriert. Jede Bestimmung von c_0 und c ist also das Mittel von wenigstens neun Titrierungen. Dass trotzdem die Versuchsfehler beträchtlich sind, beruht auf den kleinen Differenzen zwischen c_0 und c. In Tabelle 10 sind die Resultate dargestellt. Die kleinen Ziffern weisen die Abweichungen vom Mittelwert nach.

Tabelle 10.

Phenol.

Nr.	G	M	c_0	c	Mittelwert	u_0	Mittelwert	$u_0(1-c)$	Mittelwert
1.	1·161	39·83	0·0185	0·0165		0·070		0·069	
	1·652	39·84	0·0185	0·0156		0·070		0·069	
	1·565	39·83	0·0185	0·0159	0·016	0·067	0·069	0·066	0·068
2.	2·017	39·88	0·0201	0·0166		0·070		0·069	
	1·755	39·87	0·0201	0·0171		0·068		0·067	
3.	1·677	41·08	0·1159$^{56}_{61}$	0·1112$^{11}_{13}$	0·111	0·130	0·143	0·116	0·128
	1·663	41·07	0·1159$^{56}_{61}$	0·1104$^{97}_{08}$		0·156		0·139	
4.	1·716	42·05	0·1994$^{91}_{96}$	0·1932$^{28}_{36}$	0·193	0·188	0·190	0·152	0·154
	1·711	42·05	0·1994$^{91}_{96}$	0·1931$^{25}_{36}$		0·192		0·155	
5.	1·482	42·94	0·2635$^{29}_{42}$	0·2584$^{81}_{86}$	0·258	0·202	0·204	0·150	0·152
	1·545	42·94	0·2635$^{29}_{42}$	0·2580$^{76}_{83}$		0·206		0·153	
6.	2·307	44·62	0·3888$^{83}_{90}$	0·3835$^{26}_{46}$		0·166 ?		0·102	
	2·298	44·60	0·3888$^{83}_{90}$	0·3825$^{23}_{27}$	0·379	0·198	0·207	0·122	0·129
7.	1·974	44·56	0·3778$^{72}_{80}$	0·3718$^{16}_{21}$		0·216		0·136	
8.	1·727	46·12	0·4941$^{37}_{46}$	0·4903$^{98}_{05}$	0·490	0·199	0·205	0·101	0·105
	1·758	46·12	0·4941$^{37}_{46}$	0·4899$^{96}_{08}$		0·211		0·108	
9.[1]	1·869	47·37	0·5858$^{46}_{68}$	0·5825$^{19}_{31}$		0·200		0·084	
	1·785	47·37	0·5858$^{46}_{68}$	0·5828$^{25}_{30}$		0·191		0·080	
10.	1·171	47·26	0·5835$^{29}_{42}$	0·5793$^{92}_{93}$	0·582	0·217 ?	0·195	0·093	0·081
11.	2·335	47·52	0·5863$^{59}_{68}$	0·5823$^{21}_{24}$		0·195		0·081	
	2·124	47·51	0·5863$^{59}_{68}$	0·5827$^{20}_{30}$		0·193		0·081	
12.	2·050	48·52	0·6599$^{91}_{01}$	0·6582$^{79}_{86}$		0·118		0·040	
	1·978	48·50	0·6599$^{91}_{01}$	0·6584$^{78}_{88}$	0·656	0·108	0·146	0·037	0·050
13.	2·366	48·44	0·6552$^{43}_{61}$	0·6516$^{13}_{18}$		0·212		0·074	
14.	1·601	48·98	0·6963$^{61}_{65}$	0·6947$^{40}_{56}$	0·695	0·140	0·109	0·043	0·034
	1·846	48·95	0·6963$^{61}_{65}$	0·6954$^{50}_{60}$		0·078		0·024	

[1]) Die abgegossene Lösung 9 wurde als Ausgangslösung zum Versuche 10 benutzt.

Trotz der erheblichen Versuchsfehler zeigt doch das Resultat zweifellos, dass die u_0-Kurve ebensowohl als die $u_0(1-c)$-Kurve ein Maximum erreicht, darauf fällt und durch Null hindurchgeht. Wegen der oben erwähnten Schwierigkeit des langsamen Absetzens der Kohle, konnten die Versuche nicht so weit ausgedehnt werden, dass negative Adsorption nachgewiesen werden könnte[1]). Fig. 6 zeigt das Aussehen der u_0- und $u_0(1-c)$-Kurven. Die gestrichelten Linien weisen die wahrscheinliche Fortsetzung der Kurven auf.

Zum Vergleich habe ich auch einige Phenolversuche in Wasserlösung vorgenommen, die eine erheblich grössere Adsorption aufweisen, wie es auch erwartet war[2]). Tabelle 11 stellt die Resultate dar.

Tabelle 11.

Phenol in Wasserlösung.

G	h	c_0	c	u_0	Norm.
1·571	50·04	0·0157	0·00345	0·391	0·2200
1·170	50·04	0·0157	0·00571	0·428	0·3645
0·863	50·04	0·0157	0·00787	0·456	0·5025

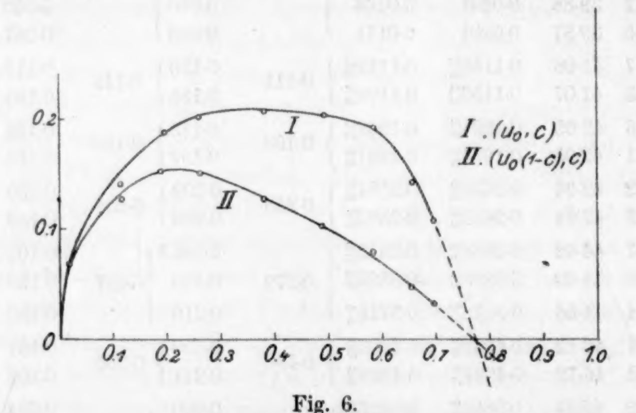


Fig. 6.

Es möge wohl nun als unzweifelhaft angesehen werden, dass die u_0-Kurve in der von Williams angegebenen Weise verläuft. Eine Folge hiervon ist, wie es Williams nachgewiesen hat, dass die positive

[1]) Es wurde noch ein Versuch mit einer 86·15%igen Lösung vorgenommen. Wie schon erwähnt ist, war die Kohle nach drei Monaten nur etwa 2 cm gesunken, die braungefärbte Flüssigkeit lässt aber kolloidale Lösung der Kohle vermuten. Die gefundenen Werte für c (0·8632; 0·8652) lassen erkennen, dass die Adsorption jedenfalls klein ist, und eher negativ als positiv. Ich habe indessen die Werte in der Tabelle nicht mit angegeben, da ich ihnen aus mehreren Umständen nicht dieselbe Zuverlässigkeit wie den anderen zuschreiben kann.

[2]) Siehe hierüber Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 442 (1906).

Adsorption des gelösten Stoffs gerade eine negative Adsorption des Lösungsmittels ist und umgekehrt. Es würde also gelöster Stoff und Lösungsmittel in bezug auf Adsorption vertauscht werden können, so dass positive Adsorption jedenfalls stattfinden würde, wenn eins im anderen in kleinen Konzentrationen vorhanden ist. Eine Stütze dieser Auffassung bieten auch einige interessante Versuche von Freundlich[1]) über die Adsorption von Anisol und Eisessig in Lösungen von Eisessig und Anisol. Es zeigte sich, dass die Adsorption von Eisessig in Anisol normal verlief, auch wurde mit Sicherheit eine positive Adsorption von Anisol in Eisessig nachgewiesen.

Nun stellt sich aber das Problem auf, wie die wahre Adsorptionskurve bestimmt werden kann. Williams hat einen Vorschlag zur Lösung dieser Aufgabe für Stoffe gemacht, die bei gewöhnlicher Temperatur einen messbaren Dampfdruck besitzen. Er setzt das Adsorbens für die Dämpfe der Lösungen aus. Beim Gleichgewicht ist die Gewichtszunahme des Adsorbens:

$$i = u + w. \qquad (9)$$

Bei derselben Konzentration hat er (durch direkte Messung oder Interpolation aus der u_0-Kurve):

$$u = u_0 + w\frac{c}{1-c}, \qquad (9)$$

also zwei Gleichungen, woraus die zwei unbekannten u und w leicht ermittelt werden können.

Die Adsorption von Dämpfen ist von Ostwald[2]) und Freundlich[3]) behandelt worden. Hier möge nur das Aussehen der Adsorptionskurve bei benetzbaren Stoffen kurz besprochen werden, da ja die Kohle eine benetzende Grenzfläche bietet. In einiger Entfernung von dem Sättigungsdruck wird die Adsorptionskurve ganz normal verlaufen. Bei höheren Drucken biegt die Kurve wahrscheinlich um, um beim Sättigungsdruck senkrecht nach oben zu verlaufen. Der Dampf wird bei der kleinsten Vermehrung des Druckes am Adsorbens verdichtet, und es findet somit kein bleibendes Gleichgewicht statt.

Ich habe Versuche mit Wasser-, Alkohol- und Phenoldämpfen angestellt, die so ausgeführt wurden, dass die Kohle im Exsikkator den Dämpfen ausgesetzt wurde. Es wurde gefunden, dass das Gewicht der Kohle immer zunahm. Wurde aber diese Gewichtszunahme mit der

[1]) Loc. cit. S. 415.

[2]) Lehrbuch d. allgem. Chemie 2[2], 235 (1906).

[3]) Kapillarchemie, 1909, S. 177. Siehe daselbst Literaturverzeichnis. Vgl. auch G. C. Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie 91, 103 (1916).

Zeit graphisch dargestellt, war es leicht. den Punkt wahrzunehmen, wo sich die Adsorption vollendet hatte, und das Ausscheiden der flüssigen Phase begann. Fig. 7 stellt die Phenolkurve dar, die Ordinaten zeigen die Gewichtszunahme, die Abszissen die Zeit in Tagen.

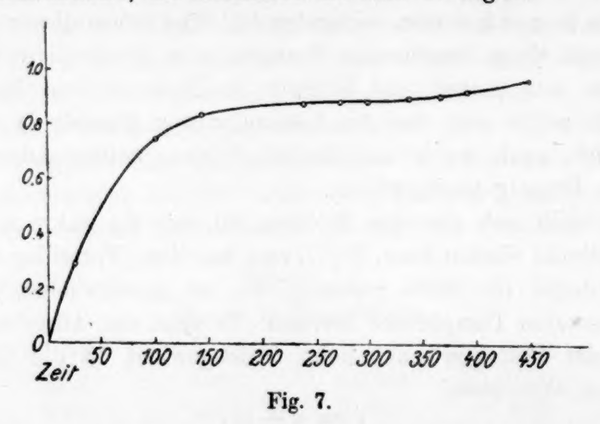


Fig. 7.

Auch bei der Adsorption von Wasserdämpfen konnte die Sättigung wahrgenommen werden, und zwar war sie nach etwa 12 Tagen erreicht. Die Versuche mit Alkohol zeigen, wie schädlich zu häufige Wägungen bei den mangelhaften Anordnungen dieser Versuche einwirken könnten, da der adsorbierte Dampf sehr schnell aus der Kohle verdunstete. Für Alkohol scheint die Sättigung der Kohle nach 26 Tagen noch nicht eingetreten zu sein.

Folgende Tabellen stellen die Resultate dar.

Tabelle 12.

Phenoldämpfe.

Zeit (Tage)	Aufgenommen von 0·9155 g Kohle	Aufgenommen von 1 g Kohle	k
26	0·266	0·291	0·0150
101	0·686	0·749	0·0172
144	0·761	0·831	0·0178
237	0·807	0·882	0·0165
271	0·816	0·892	0·0174
297	0·817	0·893	0·0153
336	0·826	0·902	—
364	0·832	0·909	—
390	0·854	0·933	—
445	0·888	0·970	—

Die in der letzten Kolonne stehenden Zahlen sind die Werte der

Konstante k in Lagergrens[1]) Formel für die Adsorptionsgeschwindigkeit:

$$\ln \frac{X}{X-x} = k.t, \qquad (10)$$

wo X die beim Gleichgewicht adsorbierte Menge und x die nach der Zeit t aufgenommene Menge ist. Die Konstanz von k ist sehr genügend.

Tabelle 13.
Wasserdämpfe.

t	Aufgenommen von 0·620 g Kohle	1 g Kohle
7	0·467	0·753
12	0·476	0·768
18	0·477	0·769
28	0·499	0·805
54	0·500	0·807
109	0·529	0·854

Tabelle 14a.
Alkoholdämpfe.

t	Aufgenommen von 0·803 g Kohle	1 g Kohle
1	0·489	0·609
6	0·568	0·708
7	0·557	0·694
9	0·560	0·698
12	0·568	0·708
20	0·606	0·755
26	0·613	0·764

Tabelle 14b.
Alkoholdämpfe.

t	Aufgenommen von 0·735 g Kohle	1 g Kohle
1	0·449	0·611
6	0·517	0·704
7	0·510	0·695
9	0·509	0·694
12	0·514	0·700
20	0·544	0·741
26	0·559	0·762

Tabelle 14c.
Alkoholdämpfe.

t	Aufgenommen von 1·080 g Kohle	1 g Kohle
2	0·692	0·641
7	0·726	0·672
8	0·727	0·673
9	0·729	0·675
10	0·728	0·674
25	0·798	0·739

Diese Versuche waren ursprünglich als Vorversuche gedacht, um dann von Versuchen mit Lösungen von Phenol in Alkohol fortgesetzt zu werden. Ich habe mich indessen genötigt gesehen, die Untersuchung wenigstens bis auf weiteres aufzuschieben. Teils lässt die Zögerung der Sättigung der Kohle in der Alkoholatmosphäre argwöhnen, dass chemische Reaktionen an der Kohlenoberfläche stattfinden, z. B. Bildung von Essigsäure, teils macht die sehr lange Zeit für das Einstellen des Gleichgewichts bei Phenol die Versuche unbequem.

Zum Schluss will ich einen Umstand von theoretischem Interesse erwähnen, der sich aus den Resultaten von Williams ergibt, und der die gegenseitige Einwirkung von Gelöstem und Lösungsmittel bei der Adsorption veranschaulicht. Die von Williams durch Adsorption von

[1]) Bih. K. Svenska Vet. Akad. Handl. 24, 2 Nr. 4 o. 5; 1899.

Dämpfen gefundenen wahren Adsorptionswerte für Essigsäure in Wasser mit Kohle als Adsorbens werden hier in der Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15.

$u_\infty = 0{\cdot}552.$ $w_\infty = 0{\cdot}396.$
$c = 0{\cdot}998.$ $c = 0.$

u gef.	u ber.	w	$w_\infty - w$ gef.	$w_\infty - w$ ber.	c
0·152	0·152	0·305	0·091	0·090	0·0519
0·283	0·281	0·219	0·177	0·188	0·2626
0·330	0·332	0·155	0·241	0·230	0·4073
0·412	*0·408*	*0·100*	*0·296*	*0·295*	*0·700*

u_∞ und w_∞ bedeuten die im Gleichgewicht mit den reinen Stoffen adsorbierten Mengen. c ist die Konzentration auf Essigsäure bezogen.

In Fig. 8. sind die Logarithmenkurven:

$$(\log u - \log c) \quad \text{und} \quad [\log(w_\infty - w) - \log c]$$

gezeichnet, woraus graphisch die Exponentialformeln:

$$u = 0{\cdot}467 \,.\, c^{0{\cdot}380}, \tag{11}$$

$$w_\infty - w = 0{\cdot}347 \,.\, c^{0{\cdot}457} \tag{12}$$

berechnet worden sind. Es sind die nach diesen Formeln berechneten Werte, die in der Tabelle unter u ber. und $(w_\infty - w)$ ber. vorkommen. Fig. 9 zeigt das Aussehen der u- und w-Kurven.

Die in der letzten Reihe der Tabelle 15 stehenden, schräg ge-

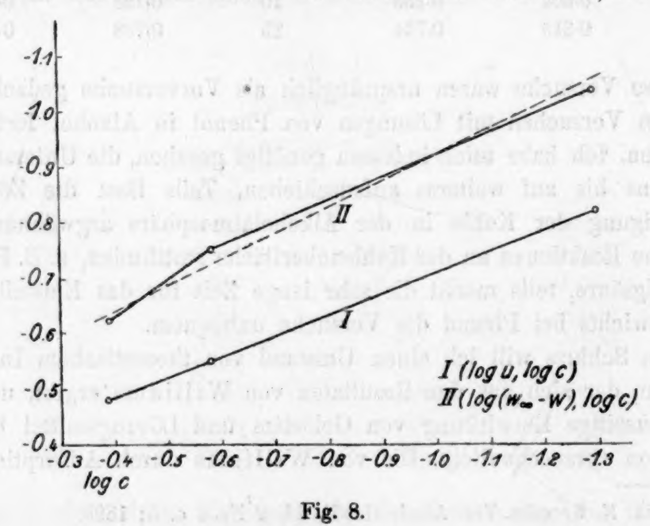


Fig. 8.

druckten Werte sind aus der Fig. 9 für die Konzentration $c = 0{\cdot}7$ interpoliert worden, und nach den obigen Formeln berechnet.

Wir wollen nun untersuchen, wieweit die Formel (11) die Resultate von Williams bei kleinen Konzentrationen wiederzugeben vermöge.

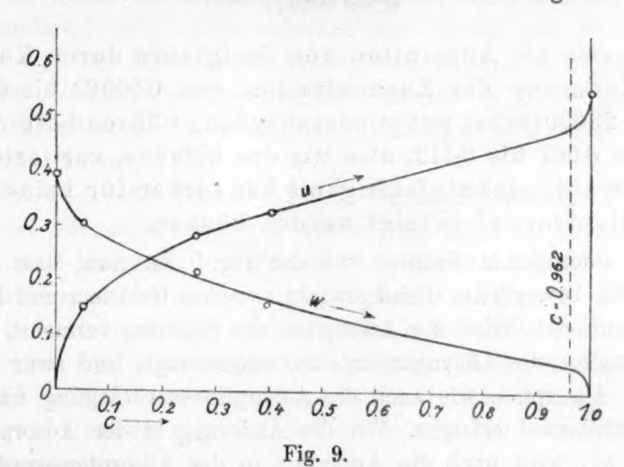


Fig. 9.

Für Werte $c < 0{\cdot}003$ wird sich u von u_0 nur um weniger als 0·001 unterscheiden, also weniger als den Versuchsfehler in u_0. In der folgenden Tabelle sind die von Williams in seiner Tabelle 2 (a) zusammengeführten Resultate bis zu der Konzentration $c = 0{\cdot}03$ wiedergegeben. Die Werte u_0 ber. sind nach der Formel (11) berechnet.

Tabelle 16.

c_0	c	u_0 gef.	u_0 ber.	Δ
0·000721	0·0000325	0·007	0·009	— 0·002
0·000721	0·0000415	0·008	0·010	— 0·002
0·000721	0·0000928	0·012	0·014	— 0·002
0·000721	0·000146	0·016	0·016	± 0
0·000721	0·000214	0·019	0·019	± 0
0·003578	0·000832	0·034	0·032	+ 0·002
0·003578	0·00144	0·043	0·039	+ 0·004
0·003578	0·00172	0·045	0·042	+ 0·003
0·003578	0·00208	0·050	0·045	+ 0·005
0·003578	0·00250	0·053	0·048	+ 0·005
0·003578	0·00300	0·057	0·051	+ 0·006
0·01625	0·00343	0·058	0·054	+ 0·004
0·01625	0·00650	0·072	0·069	+ 0·003
0·03337	0·01742	0·100	0·100	± 0
0·06487	0·03081	0·116	0·125	—
—	—	—	—	—

Im ganzen laufen die berechneten Werte mit den gefundenen parallel[1]), auch wenn eine Abweichung bei sehr kleinen Konzentrationen beobachtet werden kann[2]). Die Exponentialformel

$$u = 0{\cdot}467\, c^{0.380}$$

vermag also die Adsorption von Essigsäure durch Kohle bei einer Änderung der Konzentration von 0·00003 bis 0·7, also um das 23000fache, gut wiederzugeben, während die Adsorption von 0·007 bis 0·412, also um das 60fache, variierte. Eine ähnliche ausgedehnte Gültigkeit hat vorher für keine andere Adsorptionsformel gezeigt werden können.

Der interessante Schluss von der Fig. 9 ist nun, dass am Adsorbens ein bewegliches Gleichgewicht zwischen Gelöstem und Lösungsmittel stattfindet. Wird die Adsorption des Gelösten vermehrt, so wird die Adsorption des Lösungsmittels zurückgedrängt, und zwar wird sowohl die Adsorption wie auch die Adsorptionsverdrängung nach einer Exponentialformel erfolgen. Wo die Änderung in der Adsorption am grössten ist, wird auch die Änderung in der Adsorptionsverdrängung am grössten sein. Wie das tatsächliche Verhältnis bei der Adsorption von Essigsäure in Wasser, wird man annehmen können, dass auch die Adsorption von Wasser in Essigsäure nach einer Exponentialgleichung verläuft, und gleichzeitig eine Adsorptionsverdrängung von Essigsäure am Adsorbens stattfindet. Die Wendepunkte der Kurven würden dann bei der Konzentration eintreffen, wo c gleich c_0 ist[3]). In diesem Zusammenhang möge nun auf die bei der Pikrinsäure, Tabellen 5 und 6, berechneten Werte w_1 hingewiesen werden. w_1 nahm mit steigender Konzentration der Lösung ab, entsprechend einer Adsorptionsverdrängung des Lösungsmittels. Die Grösse von w_1 stimmt wohl nicht mit dem in Tabelle 14 beobachteten Werte überein, eine quantitative Übereinstimmung ist auch nicht erwartet, die Grössenordnung von w_1 aber und der oben erwähnte Gang mit der Konzentration stimmt gut mit der Theorie überein.

---

[1]) d. h. die Konstante k der Formel (1) $= 0{\cdot}467$ braucht nur etwa 10 % grösser zu sein, um eine vollständige Übereinstimmung zu erreichen.

[2]) Besonders bei sehr kleinen Konzentrationen treten Nebeneinflüsse auf, die neben der Adsorption stattfinden können, wie von Georgievics hervorgehoben ist.

[3]) Die Wendepunkte der Kurven Fig. 9 liegen bei $c = 0{\cdot}962$. William hat nämlich in einer 96·1 %igen Lösung positive, und in einer 96·3 %igen Lösung negative Adsorption gefunden.

Zusammenfassung.

1. Es geht aus den Versuchen mit Benzoesäure hervor, dass die nach Schmidt berechneten Werte $u_0(1-c)$ schon in einer 1·3-norm. Lösung ein Maximum erreichen, während u_0 noch mit der Konzentration zunimmt. Die Unbrauchbarkeit der Formel von Schmidt ist nunmehr von ihm selbst durch neuere Untersuchungen festgestellt.

2. Die Formel von Freundlich versagt bei Benzoesäure, denn die Logarithmenkurve ist bei kleinen Konzentrationen gegen die $\log c$-Achse stark konvex.

3. Freundlichs Formel gibt die Beobachtungen für Pikrinsäure bei kleinen Konzentrationen gut wieder. Bei höheren Konzentrationen zeigen die λ-Werte in der Formel (2a) eine deutliche Zunahme mit der Kohlenmenge.

4. Die Abweichungen bei höheren Konzentrationen stehen mit einer Theorie von Adsorptionsverdrängung in gutem Einklang.

5. Es konnte keine Neigung zur Bildung fester Lösung beobachtet werden, wie Georgievics bei der Adsorption von Pikrinsäure durch Seide gefunden hat.

6. Die Phenolversuche ergaben, dass die u_0-Kurve tatsächlich ein Maximum erreicht und darauf fällt. Versuche, um die wahre Adsorption durch Adsorptionsversuche mit Dämpfen zu ermitteln, misslangen; die Versuche mit Alkoholdämpfen gaben kein sicheres Resultat, bei Phenoldämpfen wurde allerdings eine Sättigung der Kohle erreicht, aber erst nach einem Jahre.

7. Aus den experimentellen Resultaten von Williams wurde ermittelt, dass die Adsorption des Gelösten einer Adsorptionsverdrängung des Lösungsmittels entspricht, und zwar folgt jener Vorgang der Formel von Freundlich.

8. Diese Formel vermag die Adsorption von Essigsäure durch Kohle bei einer Änderung der Konzentration von 0·00003 bis 0·7, also um das 23000fache, sehr gut wiederzugeben, während die Adsorption von 0·007 bis 0·412, also um das 60fache, variierte.

Stockholm, Chemisches Laboratorium der Universität.
Im August 1915.

Studie über Chromgelb.

I. Teil[1]).

Über das System $PbSO_4 + K_2CrO_4 \rightleftarrows PbCrO_4 + K_2SO_4$.

Von

Jaroslav Milbauer und Kamil Kohn.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 11. 15.)

In der chemischen Grossindustrie wird Chromgelb in verschiedenen, von hellsten zitronengelben bis zu orangeroten Tönen erzeugt. Zerr und Rübencamp[2]) führen einige, die Farbentönung beeinflussende Umstände an. Je grösser die Verdünnung der zur Fällung angewendeten Lösungen, um so heller ist die erzielte Farbe; intensives Rühren während der Arbeit macht die Masse spezifisch leichter und heller. Jede Erhöhung der Temperatur, beim Fällen oder Trocknen, verursacht einen dunkleren Ton. Raschere Arbeit liefert lebhaftere Farben. Auch das Waschen verursacht immer rötlichere Verfärbungen, die besonders bei hellen Nuancen stärker auftreten. Daraus ist ersichtlich, dass man durch einfache Fällung des blossen Bleichromats nicht die hellsten zitronengelben Farben erzeugen kann.

Diese zitronengelben, kanariengelben und auch anders benannten Farben werden insbesondere im Druckereigewerbe und verwandten Zweigen verlangt. Ihre Fabrikation ist eine ganz einfache Manipulation; es ist ein Fällen von einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kaliumbichromatlösung durch Bleiacetat. Auf diese Weise enthält der entstandene Niederschlag das mitgefällte Bleisulfat und die so erhaltenen Farben sind beim Waschen und Trocknen beständiger.

In unserer Arbeit wollen wir alle Bedingungen erwägen, welche man bei der Fabrikation der zitronengelben Farben einhält und in erster Linie soll auch die Funktion des zur Fixation des Tones nötigen Bleisulfats beleuchtet werden.

---

[1]) Auszug aus den Berichten der Königl. böhmischen wissenschaftlichen Gesellschaft 1914. XXVI.

[2]) Handbuch der Farbenfabrikation.

Bisher ist nicht entschieden worden, auf welche Weise das Bleisulfat die Beständigkeit des Chromgelbs beeinflusst; es ist auch nicht bekannt, in welcher Form das Bleisulfat konservierend wirkt. Nach Jablczynski[1]) wird die Veränderung der Farbe durch Hydrolyse des $PbSO_4$ verursacht (Hydrolytische Theorie):

$$PbCrO_4 = Pb^{\cdot\cdot} + CrO_4'',$$
$$Pb^{\cdot\cdot} + OH' = Pb(OH)^{\cdot}.$$

Ein Teil des $Pb^{\cdot\cdot}$ verbindet sich mit OH' des Wassers zu $Pb(OH)^{\cdot}$ und dieses reagiert teilweise mit CrO_4'' und gibt $Pb_2(OH)_2CrO_4$, das basische Chromat, welches die Farbe verdunkelt. Diese Hydrolyse wird durch Bleisalze verhindert. Selbst der geringe Anteil des gelösten $PbSO_4$ genügt schon zur Verdrängung der Hydrolyse.

Auf eine andere Art wird die Beständigkeit des Chromgelbs durch Doppelverbindungen des Bleisulfat mit Bleichromat erklärt. Nach Gentele[2]) (Sulfochromattheorie) können es zwei Verbindungen sein:

$$PbCrO_4 . PbSO_4 \quad \text{oder} \quad PbCrO_4 . 2PbSO_4.$$

Doch erhält man in der Praxis auch dann günstige Resultate, wenn der Gehalt an Bleisulfat viel geringer ist, als der entsprechende in den angeführten Bleisulfochromaten. Derselbe Autor vertritt auch die Ansicht, dass das Bleisulfat das Bleichromat gegen den Übergang in seine (des Bleichromats) kristallinische Modifikation schützt, welche die Ursache der dunkleren Verfärbung und grösserer Dichte sein soll. Trotzdem ist die Existenz der Bleisulfochromate strittig. Für ihre Existenz spricht die Erscheinung, dass nur gleichzeitig gefälltes Bleisulfat und Bleichromat die beständigen Eigenschaften zeigen, wogegen ein Bleichromat, welches auf früher erzeugtem Bleisulfat entstanden ist, beim Waschen dunkler wird. Wenn das Bleisulfat nur ein Mittel zur Aufhellung der Farbe wäre, könnte man es durch andere Verbindungen, wie z. B. Bariumsulfat ersetzen. Aber solches Chromgelb kann weder in Farbe, noch in seiner Struktur dem mit Bleisulfat bereiteten gleichgestellt werden. Gegen die Existenz der Sulfochromate sprechen auch einige Tatsachen. Man kann im Chromgelb das Bleisulfat mit einer Lösung von Natriumthiosulfat extrahieren. Es ist auch weiter bekannt, dass sich bei einer Fällung von Alkalichromat und -sulfat mit einem Bleisalz zuerst das Bleichromat und dann erst das Bleisulfat niederschlägt.

Um die Funktion des Bleisulfats zu erklären, kann man schliess-

[1]) Chem. Industrie **31**, S. 731.

[2]) Lehrb. der Farbenfabrikation II, S. 179.

lich auch auf die Analogie mit der Sorptionstheorie von v. Georgievicz (Chem. Zeit. 1914, S. 4451) hinweisen, welche bei der Färbung der Faser feste Lösungen eventuell Adsorptionsverbindungen voraussetzt.

Bei der Fabrikation des hellgelben Chromgelbs verlaufen eigentlich zwei Reaktionen:

$$Pb^{\cdot\cdot} + CrO_4'' = PbCrO_4,$$
$$Pb^{\cdot\cdot} + SO_4'' = PbSO_4.$$

Die Fällung mit Bichromat kann als eine Füllung mit Monochromat betrachtet werden, wobei eine solche Menge H_2SO_4 zugegen ist, dass CrO_4'' nach der Gleichung:

$$2CrO_4'' + 2H^{\cdot} = Cr_2O_7'' + H_2O$$

in Cr_2O_7'' übergeht und die Reaktion mit dem Bleisalz wie folgt verläuft:

$$Cr_2O_7'' + 2Pb^{\cdot\cdot} + H_2O = 2PbCrO_4 + 2H^{\cdot}.$$

Die Fällung wird gewöhnlich mit Bleiacetat (selten mit Nitrat) durchgeführt. Vorausgesetzt, dass das Bichromat im Überschuss vorhanden war, sind in der Lösung nach der Fällung neben den Bodenkörpern $PbSO_4$ und $PbCrO_4$ die Ionen: $K^{\cdot}$ (aus dem Bichromat), CH_3COO' (teils als Kaliumacetat, teils als freie Essigsäure) weiter SO_4'' (als überschüssige freie Säure und auch Kaliumsulfat, wie aus unsern später angeführten Versuchen hervorgeht). Übersichtlicher sind die Verhältnisse in der folgenden Gleichung ausgedrückt:

$$\begin{matrix} 2Pb(CH_3COO)_2 \\ 2Pb(NO_3)_2 \end{matrix} + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2PbCrO_4 + \begin{matrix} 2CH_3COOK \\ 2KNO_3 \end{matrix} + \begin{matrix} 2CH_3COOH \\ 2HNO_3 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} Pb(CH_3COO)_2 \\ Pb(NO_3)_2 \end{matrix} + H_2SO_4 = PbSO_4 + \begin{matrix} 2CH_3COOH \\ 2HNO_3 \end{matrix}.$$

Diese Gleichungen zeigen also ein ziemlich kompliziertes Reaktionssystem. Um uns unsere Aufgabe zu erleichtern, haben wir den natürlichen Weg vom Einfachen zum Zusammengesetzten eingeschlagen und als Ausgangspunkt das System:

$$K_2CrO_4 + PbSO_4 \rightleftarrows PbCrO_4 + K_2SO_4$$

gewählt, damit wir dann stufenweise zu den komplizierteren Reaktionen gelangen. Dieser Fall ist ein typisches heterogenes System, wie es schon in der Literatur einige Male an anderen Reaktionen studiert wurde. Hierher gehört besonders die klassische Arbeit von Guldberg-Waage, und die gründlich angelegte Studie von Meyerhoffer: „Über

reziproke Salzpaare" (Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, S. 513), welche das System $BaSO_4 + K_2CO_3 = BaCO_3 + K_2SO_4$ behandeln. Weiter Goldblums Arbeit (Journ. de Chim. Phys. **7**, S. 289), welche sich mit einem uns noch viel näheren System befasste, nämlich:

$$BaCrO_4 + K_2CO_3 = K_2CrO_4 + BaCO_3.$$

Bei dem Studium solcher Systeme ist vorerst wichtig zu entscheiden, welches von den beiden Salzpaaren, in unserem Falle entweder $K_2CrO_4 + PbSO_4$ oder $PbCrO_4 + K_2SO_4$, das beständigere ist. Wenn man voraussetzt, dass die gelösten Anteile der Salze vollständig dissociiert sind, ist nach dem Kriterium von van 't Hoff und Reicher (Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, S. 482) jenes der beiden Salzpaare das beständigere, dessen Produkt der Ionenkonzentrationen kleiner ist.

Das Löslichkeitsprodukt der Salzpaare $K_2CrO_4 + PbSO_4$ ist:

$$C^2_{K^\cdot} \,.\, C_{CrO_4} \,.\, C_{Pb^{\cdot\cdot}} \,.\, C_{SO_4''},$$

für vollständige Dissociation besteht dann die Beziehung:

$$C_{K^\cdot} = 2C_{CrO_4''} = 2C_{K_2CrO_4},$$

wobei $C_{K_2CrO_4}$ die Löslichkeit des K_2CrO_4 für die betreffende Temperatur bedeutet.

Ähnlich ist auch:

$$C_{Pb^{\cdot\cdot}} = C_{SO_4''} = C_{PbSO_4}.$$

Das Löslichkeitsprodukt für das erste Salzpaar ist demnach:

$$4C^2_{K_2CrO_4} \,.\, C_{K_2CrO_4} \,.\, C_{PbSO_4} \,.\, C_{PbSO_4} = 4C^3_{K_2CrO_4} \,.\, C^2_{PbSO_4},$$

für das zweite Salzpaar:

$$4C^2_{K_2SO_4} \,.\, C_{K_2SO_4} \,.\, C_{PbCrO_4} \,.\, C_{PbCrO_4} = 4C^3_{K_2SO_4} \,.\, C^2_{PbCrO_4}.$$

Es genügt nun die Löslichkeiten für die betreffende Temperatur zu kennen und die sind:

	Temperatur	in 100 % der Lösung
K_2SO_4	20°	10·07 %[1]
K_2CrO_4	20°	38·6 %[2]
$PbSO_4$	19·95°	$4{\cdot}25 \,.\, 10^{-3}$ %[3]
$PbCrO_4$	18°	$2{\cdot}0 \,.\, 10^{-5}$ %[4]
„	25°	$1{\cdot}2 \,.\, 10^{-5}$ %[5]

[1]) Andrea, Journ. d. prakt. Chemie **29**, 472 (1884).

[2]) Alluard, Compt. rend. **58**, 1500 (1864).

[3]) Böttger, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 604 (1903).

[4]) Kohlrausch, Landolts Tabellen, 1912, S. 491.

[5]) Hevesy u. Paneth, Zeitschr. f. anorg. Chemie **82**, 313 (1913). Wegen der geringen Löslichkeit von $PbCrO_4$ wurde Kohlrauschs Angabe auch für 20° angenommen.

Daraus ist die molare Löslichkeit für:

K_2CrO_4	3·2372
K_2SO_4	0·6423
$PbSO_4$	$1·4 . 10^{-4}$
$PbCrO_4$	$6·2 . 10^{-7}$

Diese Zahlen in die obigen Formeln eingeführt, geben das Löslichkeitsprodukt für das Salzpaar:

$K_2CrO_4 + PbSO_4$	$2·67 . 10^{-6}$
$K_2SO_4 + PbCrO_4$	$4·06 . 10^{-10}$

Daraus folgt, dass das Salzpaar $K_2SO_4 + PbCrO_4$ das beständigere ist.

Ein anderes Kriterium für die Stabilität ist ihre direkte Bestimmung nach Meyerhoffer (loc. cit.), welcher sich auf die Phasenregel stützt.

In einer gesättigten Lösung von allen vier Stoffen sind die Bodenkörper K_2SO_4, K_2CrO_4, $PbSO_4$, $PbCrO_4$ als feste Phasen vorhanden. Im ganzen sind also sechs Phasen in unserem System: vier feste, eine flüssige, eine gasförmige (Wasserdampf). Die Komponenten sind H_2O, K_2CrO_4, $PbCrO_4$, $PbSO_4$, also im ganzen vier. Nach der Phasenregel ist die Zahl der Freiheiten $= 0$. Das bedeutet, dass alle vier Stoffe nur bei einer einzigen Temperatur, der sogenannten Transformationstemperatur nebeneinander existieren können. Es muss also bei jeder anderen Temperatur eines der *Pb*-Salze als feste Phase verschwinden. Haben wir nur einen genügenden Überschuss an Kalisalzen am Boden, so muss dann jenes *Pb*-Salz verschwinden, welches das weniger stabile ist. Dabei setzt man allerdings voraus, dass $PbCrO_4$ und $PbSO_4$ keine isomorphen Gemische bilden, welche dann als eine einzige Phase auftreten. Es ist nun also möglich, zugleich mit der Bestimmung der Stabilität die Frage der Existenz von Doppelsalzen des $PbSO_4$ und $PbCrO_4$ oder auch anderer möglicher Kombinationen wie $K_2SO_4 + PbSO_4$ und $K_2CrO_4 + PbCrO_4$ zu beantworten.

Bevor wir zur Beschreibung der Bestimmung der Stabilität treten, wollen wir noch kurz die Bereitung unserer Reagentien erwähnen.

Das Kaliumchromat wurde zuerst durch doppelte Kristallisation des käuflichen, chemisch reinen Chromats gewonnen. Da aber dieses so erzeugte Präparat analytisch gleichwertig war mit Kahlbaums „Kaliumchromat“ zur Analyse, benutzen wir dann zu weiteren Versuchen das letztere. Seine Reinlichkeit wurde jodimetrisch kontrolliert.

Das Kaliumsulfat ist ebenfalls aus dem käuflichen, chemisch reinen Präparate durch doppelte Kristallisation hergestellt worden.

Das Bleisulfat wurde aus einer Lösung von chemisch reinem, doppelt kristallisiertem Bleinitrat mit einer berechneten Menge chemisch reiner, verdünnter Schwefelsäure gefällt. Dann wurde es mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren und NO_3'-Reaktion gewaschen.

Das Bleichromat bereiteten wir aus dem schon erwähnten Bleinitrat uud einer Lösung von reinem, nur Spuren von Salpetersäure enthaltendem Chromsäureanhydrid. Das Bleichromat wurde erst mit Wasser bis zur Entfernung der Salpetersäure, dann mit reinem Alkohol und zuletzt mit frisch destilliertem Äther gewaschen. Das Präparat wurde vor dem Gebrauch sehr sorgfältig in einem Vakuumexsikkator einige Tage hindurch getrocknet.

Da das Wasser unseres grossen Destillationsapparates Spuren von Blei enthielt, bereiteten wir separat für unsere Zwecke destilliertes Wasser im Laboratorium.

Zur Bestimmung der Stabilität wurden zwei Versuche angestellt. Im ersten Falle war das molare Verhältnis der festen Bestandteile:

$$1\, K_2CrO_4 : 1\, K_2SO_4 : {}^1/_2\, PbCrO_4,$$

daher wurde 67 g K_2CrO_4, 15 g K_2SO_4 in 100 g Wasser gelöst und 4·2 g $PbCrO_4$ zugesetzt.

Im zweiten Falle wurde soviel von den Stoffen in 100 g gelöst, dass diese als Bodenkörper im Verhältnisse

$$1\, K_2CrO_4 : 1\, K_2SO_4 : {}^1/_2\, PbSO_4$$

zueinander standen.

Es wurde abgewogen: 67 g K_2CrO_4, 15 g K_2SO_4 und 3·7 g $PbSO_4$.

Wenn sich also keine isomorphen Gemische bilden, muss in einem von den beiden Versuchen das Bleisalz verschwinden.

Der Inhalt der beiden Glaskolben, in welchen wir diese sehr langwierigen Versuche durchgeführt haben, wurde in einer einfachen Schüttel- und Rührvorrichtung gründlich in Bewegung gehalten.

Beim ersten Versuche wurde nach 6 Monaten ein Teil des Bodensatzes durch rasches, gründliches Absaugen von der Flüssigkeit getrennt. Ein kleiner Teil der Masse wurde dann mit konzentrierter Ammoniumtartratlösung einige Minuten hindurch gekocht. Es trat keine Farbenveränderung ein, welche durch Auflösung des vielleicht früher entstandenen Bleisulfats verursacht werden konnte. Aus Vorsicht wurde daher ein Teil der Flüssigkeit filtriert, das Filtrat mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert und auf SO_4'' mit Bariumnitrat geprüft. Die

Lösung enthielt nur Spuren von Cr_2O_7''. Dieser Versuch hat also bewiesen, dass das Bleichromat kein Bleisulfat enthält (was ja auch aus der immer gleich bleibenden Farbe des Bodensatzes während der ganzen Versuchsdauer hervorgeht).

Beim zweiten Versuche verschwand das Bleisulfat am Anfang ungemein rasch. Man konnte sogar von Tag zu Tag seine rasche Auflösung mit blossem Auge beobachten, denn die Bodenkörper schlugen sich immer, wenn das Rühren unterbrochen wurde, ihrem spezifischen Gewicht entsprechend nieder, so dass man sie einzeln voneinander unterscheiden konnte. Die Auflösung der letzten Spuren war aber sehr langsam und man konnte noch nach 6 Monaten ganz kleine Mengen von Bleisulfat nachweisen. Doch genügen diese beiden Versuche zum Nachweis der Beständigkeit des Salzpaares $PbCrO_4 + K_2SO_4$ gegenüber von $PbSO_4 + K_2CrO_4$; sie zeigen auch, dass sich bei der Zimmertemperatur, welche auch nicht viel unterschieden ist von der Fabrikationstemperatur des Chromgelbs, wahrscheinlich keine Doppelsalze, also auch keine Sulfochromate bilden.

Um die Existenzmöglichkeiten des Bleisulfats im Chromgelb näher zu bestimmen, haben wir uns weiter mit der Isotherme der Reaktion befasst.

Wenn wir voraussetzten, dass keine Doppelverbindungen und feste Lösungen gebildet werden, hat das isothermische Diagramm die folgende Form:

Der Punkt A auf der Achse Y entspricht der Löslichkeit von K_2CrO_4 für eine gegebene Temperatur, oder richtiger dem Gleichgewichte $K_2CrO_4 + PbCrO_4$ (wegen der geringen Löslichkeit von $PbCrO_4$ kann man diese gegenüber K_2CrO_4 vernachlässigen). In diesem Punkte ist ein System mit vier Phasen ($PbCrO_4$, K_2CrO_4, Wasser und Wasserdampf) und drei Komponenten ($PbCrO_4$, K_2CrO_4, H_2O). Dieser Punkt ist monovariant; jeder Temperatur entspricht eine bestimmte Dampfspannung und Konzentration. Wenn wir zu einer Lösung von einer Zusammensetzung des Punktes A Kaliumsulfat zusetzen, wird die Löslichkeit des K_2CrO_4 durch die zugefügten $K^{\cdot}$-Ionen herabgesetzt und im Punkte B sind dann drei Bodenkörper: K_2CrO_4, K_2SO_4 und $PbSO_4$. Es sind hier fünf Phasen ($PbCrO_4$, K_2SO_4, K_2CrO_4, Wasser und Dampf) und vier Komponenten ($PbCrO_4$, K_2SO_4, K_2CrO_4, Wasser) vorhanden.

Für jede Temperatur ist ein bestimmtes Verhältnis von K_2CrO_4 und K_2SO_4 gegeben. Die Punkte A, B begrenzen eine bivariante Kurve, welche das Gleichgewicht zwischen vier Phasen (zwei Bodenkörper, eine flüssige und eine gasförmige Phase) darstellt; Komponenten sind

vier ($PbCrO_4$, K_2CrO_4, K_2SO_4 und H_2O). Wir können hier also Temperatur und Konzentration von $K_2CrO_4 + K_2CrO_4$ ändern. Wenn wir nun zu den Stoffen von der Zusammensetzung des Punktes B Bleisulfat im Überschusse zugeben, muss sich das weniger stabile Salzpaar in das stabilere verwandeln. In diesem Falle wird $PbSO_4$ in $PbCrO_4$ übergehen, bei gleichzeitiger Abnahme des K_2CrO_4. Die Veränderung, welche von B nach C wieder bivariant ist (sechs Phasen mit sechs Komponenten), wird bis zum Punkte C fortschreiten, bis K_2CrO_4 als feste Phase verschwindet. So kommen wir zum monovarianten Punkt C, wo sich K_2SO_4, $PbSO_4$ und $PbCrO_4$ als Bodenkörper befinden (fünf Phasen, vier Komponenten).

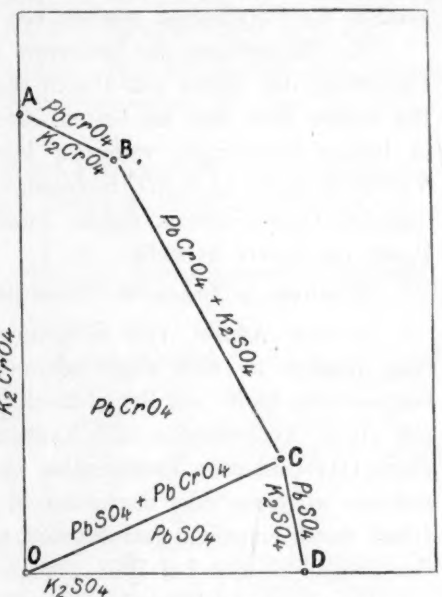


Fig. 1.

Wenn wir das System im Punkte C verdünnen, können zweierlei Fälle eintreten:

1. Es löst sich $PbCrO_4$ als Bodenkörper auf und nach weiterer Verdünnung bekommen wir die Kurve CD, welche die sinkende Löslichkeit von K_2CrO_4 mit zunehmender Konzentration des K_2SO_4 darstellt. Ist die Konzentration von K_2CrO_4 bis zum Nullpunkte angelangt, kommt man zum Punkte D, welcher die Löslichkeit des K_2SO_4 bei Gegenwart von $PbSO_4$ angibt. (Die Löslichkeit von $PbSO_4$ braucht wiederum nicht in Betracht gezogen zu werden.)

2. Wenn aber K_2SO_4 als feste Phase verschwindet, haben wir dann ein System mit festen Phasen $PbCrO_4$ und $PbSO_4$ und der Lösung K_2CrO_4 und K_2SO_4. Durch Verdünnung gelangt man bis zum Punkte O. Diese Kurve ist bivariant und stellt eigentlich das Gesetz von Guldberg-Waage dar.

Das Diagramm stellt uns also alle möglichen Gleichgewichtszustände des Systems vor. Auf der Kurve $ABCD$ ist ein einziger Punkt C, in welchem gleichzeitig $PbCrO_4$ und $PbSO_4$ nebeneinander existieren können. Oberhalb dieses Punktes ist nur $PbCrO_4$, unterhalb nur das $PbSO_4$ existenzfähig. Durch diesen Punkt ist zugleich auch die maximale Konzentration von K_2SO_4 und K_2CrO_4 gegeben, bei welcher auch

$PbCrO_4$ und $PbSO_4$ zugleich zugegen sein können. Die Kurve OC, welche die veränderliche Konzentration von K_2SO_4 und K_2CrO_4 bei Gegenwart von $PbCrO_4$ und $PbSO_4$ darstellt, teilt das Diagramm in zwei Felder; es sind das die Existenzgebiete des $PbCrO_4$ und $PbSO_4$.

Wenn man zu dem isothermischen Diagramm senkrecht zu seiner Ebene eine Temperaturachse im Nullpunkte aufträgt, entsteht ein Raumgebilde, die Polytherme, wie sie von Meyerhoffer benannt wurde.

Die Bestimmung der Isotherme zerfällt in zwei Aufgaben; in die Ermittlung der Kurve von Guldberg-Waage und der Kurve $ABCD$. Die erstere lässt sich am besten durchführen, wenn man die Reaktion in beiden Richtungen verlaufen lässt und in den Endprodukten das Verhältnis $K_2CrO_4 : K_2SO_4$ bestimmt. Dieses muss sich in beiden Fällen derselben Grösse nähern, welche dann die Konstante und zugleich einen Punkt der Kurve darstellt.

Es wurde in folgender Weise gearbeitet:

In eine Anzahl von Erlenmeyerkolben aus widerstandsfähigem Glas wurden in eine abgewogene Menge Wasser die abgewogenen reagierenden Stoffe auf Porzellanschiffchen gebracht, jeder Kolben dann mit einem Korkpfropfen und Kautschukmembran verschlossen und in einen Ostwaldschen Thermostaten gestellt. Nach einer bestimmten Zeit nahmen wir einen oder den andern Kolben heraus und filtrierten seinen Inhalt durch einen gut getrockneten, mit präpariertem Asbest versehenen Goochtiegel in eine bei 105° getrocknete Saugflasche.

Bei dieser Ausführung arbeiteten wir womöglich rasch, verdünnten dann das Filtrat auf ein bekanntes Volumen und bestimmten in einem Teil von diesem das Kaliumchromat jodimetrisch mit $^1/_{10}$-norm. oder $^1/_{100}$-norm. Natriumthiosulfat. Da wir immer von einer bestimmten Menge Kaliumchromat ausgingen, war uns seine Zu- oder Abnahme das Mass der Reaktion; das K_2SO_4 wurde indirekt bestimmt, da es dem entstandenen oder verschwundenen K_2CrO_4 äquivalent sein muss. Doch wurde es auch öfters analytisch bestimmt. Wir benutzten auch die Erfahrungen früherer Arbeiten über ähnliche heterogene Systeme in dem Sinne, dass wir in allen diesen Versuchen, ausser des einen Kalisalzes immer beide Bleisalze reagieren liessen. Damit wollten wir störende Einflüsse, eine Art Übersättigung oder „Überlaufen" der Reaktion, verhüten.

Bei den Versuchen wählten wir dreierlei Konzentrationen:

Nr. I. a) $1000 H_2O : 10 K_2CrO_4 : 12 PbSO_4 : 2 PbCrO_4$,

b) $1000 H_2O : 10 K_2SO_4 : 12 PbCrO_4 : 2 PbSO_4$.

Nr. II. Fünfmal kleiner als die obige, in bezug auf die Konzentration des K_2SO_4 und K_2CrO_4.

a) $1000 H_2O : 2 K_2CrO_4 : 4 PbSO_4 \; : 1 PbCrO_4$,

b) $1000 H_2O : 2 K_2SO_4 \; : 4 PbCrO_4 : 1 PbSO_4$.

Nr. III. Zehnmal kleiner als II.

a) $1000 H_2O : 0{\cdot}2 K_2CrO_4 : 0{\cdot}4 PbSO_4 \; : 0{\cdot}1 PbCrO_4$,

b) $1000 H_2O : 0{\cdot}2 K_2SO_4 \; : 0{\cdot}4 PbCrO_4 : 0{\cdot}1 PbSO_4$.

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass die betreffenden Bleisalze im Überschuss gegenüber den Kalisalzen waren, so dass die Reaktion weit verlaufen konnte.

Abgewogen wurde immer 54·048 g Wasser, und die entsprechenden Mengen der Stoffe wurden auf Meissner Porzellanschiffchen in die Glaskolben gebracht.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Bei 20° (Kurve α):

Konzentration	Zeit	K_2CrO_4 in Mol	K_2SO_4 in Mol	$\frac{K_2CrO_4}{K_2SO_4}$	Versuch Nr.	Anmerkung
Ia	9 Stunden	7·5902	2·4088	3·1493	22	Die Farbe nach der Titration war zitronengelb
Ia	19 „	7·2230	2·7770	2·6010	83	
Ia	150 „	6·0036	3·9964	1·5022	100	
Ib	5 Stunden	—	—	—	20	Geringe Spuren CrO_4''. Nach der Titration gelb.
Ib	16 „	0·0025	9·9975	0·00025	24, 81	
Ib[1]	5 „	0·0029	9·9971	0·00029	21	
Ib[1]	125 „	0·0036	9·9964	0·00036	29	
IIa	2 Stunden	1·5375	0·6325	3·3245	1	Mit sinkender Menge des $PbSO_4$ wird die Farbe dunkler. Die Kurve α IIa.
IIa	5 „	1·4062	0·5938	2·3681	3	
IIa	24 „	1·2877	0·7123	1·8078	11	
IIa	45 „	1·2269	0·7731	1·5905	8	
IIa	115 „	1·1438	0·8562	1·3359	30	
IIa	30 Tage	0·9504	1·0496	0·5343	40	
IIa	73 „	0·6463	1·3537	0·4773	47	
IIb	2 Stunden	0	—	—	2	Nur beim Versuche 31, wo $^1/_{1000}$ Mol K_2CrO_4 zugefügt wurde, wurde CrO_4'' qualitativ nachgewiesen.
IIb	5 „	0	—	—	4	
IIb	45 „	0	—	—	9	
IIb[1]	125 „	0	—	—	31	Die Farbe unverändert.
IIb	42 Tage	0	—	—	41	

[1]) Bei diesen Versuchen wurde ausser den erwähnten Stoffen im angegebenen Verhältnisse (Ib, IIb, IIIb) anstatt Wasser eine Lösung von $^1/_{2000}$ Mol K_2CrO_4 zugegeben.

Konzentration	Zeit	K_2CrO_4 in Mol	K_2SO_4 in Mol	$\frac{K_2CrO_4}{K_2SO_4}$	Versuch Nr.	Anmerkung
IIIa	2 Stunden	0·1919	0·0082	24·0510	5	Punkte der Kurve α IIIa.
IIIa	5 „	0·1837	0·0163	11·2690	7	
IIIa	8 „	0·1660	0·0340	4·8815	23	
IIIa	24 „	0·1248	0·0752	1·6595	12	
IIIa	5 Tage	0·0794	0·1206	1·4825	32	
IIIa	30 „	0·0433	0·1567	0·3619	37	
IIIb	2 Stunden	0	—	—	6	Keine Reaktion auf CrO_4''. Auch nicht beim Versuch 38, wo von vornherein $^1/_{2000}$ Mol zugegeben wurde. Die Farbe unverändert.
IIIb	45 „	0	—	—	10	
IIIb	5 Tage	0	—	—	33	
IIIb[1]	52 „	0	—	—	38	
Resultate für 40° (Kurve β).						
Ia	3 Stunden	7·1660	2·7340	2·6250	108	Die Farbe nach der Filtration zitronengelb.
Ia	5 „	6·8480	3·1520	2·1730	104	
Ib	24 Stunden	0·0037	9·9963	0·00037	97	Die Konzentration war etwas verändert: $1000 H_2O : 10 K_2SO_4 : : 1 PbSO_4$ wegen Adsorptionserscheinungen.
Ib	48 „	0·0056	9·9944	0·00056	98	
Ib	4 Tage	0·0039	9·9961	0·00039	106	
IIa	150 Min.	1·3104	0·6896	2·2138	15	Das Präparat wird nach der Filtration mit abnehmendem $PbSO_4$ dunkler.
IIa	5 Stunden	1·1439	0·8561	1·3369	16	
IIa	8 „	1·0786	0·9214	1·1706	25	
IIa	16½ „	0·6814	1·3186	0·5168	60	
IIa	40 „	0·1102	1·8898	0·0584	94	
IIa	70 „	0	2	0	58	
IIb	150 Min.	0	—	—	14	Keine Reaktion auf CrO_4''.
IIb	5 Stunden	0	—	—	36	
IIb	40 „	0	—	—	94a	
IIb	148 „	0	—	—	95	
IIIa	2 Stunden	0·1579	0·0421	3·7495	34	Die Farbe bleibt unverändert.
IIIa	8 „	0·1136	0·0864	1·3184	27	
IIIa	78¾ „	0·0392	0.1608	0·2430	61	
IIIa	118 „	0	0·2000	0	62	
IIIb[1]	8 Stunden	—	—	—	26	Keine Reaktion auf CrO_4''. Deutliche Wirkung der Adsorption.
IIIb[1]	48 „	0·0001	—	—	96	
IIIb[1]	4 Tage	—	—	—	105a	
IIIb[1]	4 „	—	—	—	105b	

[1]) Vgl. Anm. 1 der vorigen Seite.

Resultate für 70° (Kurve γ).

Konzentration	Zeit	K_2CrO_4 in Mol	K_2SO_4 in Mol	$\frac{K_2CrO_4}{K_2SO_4}$	Versuch Nr.	Anmerkung
Ia	3 Stunden	5·1073	4·8927	1·0440	103	Das Präparat war in der Hitze rötlicher als bei der Erhaltung.
Ib	5 Stunden	0·0069	9·9931	0·00069	84	Veränderte Konzentration wie bei β Ib.
Ib	16 „	0·0067	9·9933	0·00067	85	
Ib	45 „	0·0059	9·9941	0·00059	91	
IIa	2 Stunden	0·5481	1·4519	0·3864	99	Wie bei Ia.
IIa	5 „	0·3739	1·6261	0·2247	44	
IIa	15 „	0·0753	1·9247	0·0391	65	
IIa	25 „	0	2·0000	0	63	
IIb[1])	2 Stunden	0·0007	1·9993	0·00035	42	—
IIb[1])	8 „	0·0006	1·9994	0·00030	86	
IIb[1])	46 „	0·0007	1·9993	0·00035	87	
IIIa	2 Stunden	0·1346	0·0654	2·0523	43	Das Produkt war nach der Titration rotgelb; nach dem Erkalten viel heller.
IIIa	5 „	0·0808	0·1192	0·6778	46	
IIIa	15 „	0·0501	0·1499	0·3342	66	
IIIa	26¾ „	0·0103	0·1897	0·0545	75	
IIIb	8 Stunden	0	—	0	88	Keine Reaktion auf CrO_4''.
IIIb	16 „	0	—	0	89	

Resultate für 98·5° (Kurve δ).

Konzentration	Zeit	K_2CrO_4 in Mol	K_2SO_4 in Mol	$\frac{K_2CrO_4}{K_2SO_4}$	Versuch Nr.	Anmerkung
Ia	2 Stunden	5·0030	4·9970	1·0012	71	Mit abnehmendem $PbSO_4$ wird die Farbe dunkler. In der Hitze rötlicher Ton. Intensives Rühren.
Ia	3 „	4·3437	5·6563	0·7662	73	
Ia	9 „	3·0085	6·9915	0·4303	75	
Ia	18 „	0	10·0000	0	112	
Ib	3 Stunden	0·0059	9·9961	0·0006	74	Veränderte Konzentration wie bei γ Ib.
Ib	8 „	0·0069	9·9951	0·0007	77	
IIa	30 Min.	0·8974	1·1026	0·8139	49	Ähnliche Erscheinungen wie bei δ Ia.
IIa	1 Stunde	0·0577	1·9423	0·0029	50	
IIa	2 Stunden	0·0012	1·9988	0·0006	48	
IIb	1 Stunde	0·0006	1·9994	0·0003	51	—
IIb	2 Stunden	0·0008	1·9992	0·0004	82	
IIIa	2 Stunden	0·0695	0·1305	0·0531	52	Veränderung der Farbe wie bei δ Ia.
IIIa	4 „	0·0156	0·1844	0·0085	55	
IIIa	6 „	0	0·2000	0	56	
IIIb	3 Stunden	0·0001	0·1999	0·0005	90	—
IIIb	15 „	0·0001	0·1999	0·0005	92	

[1]) Konzentration IIb, jedoch mit $^1/_{2000}$ Mol K_2CrO_4.

In allen Versuchen der Konzentrationen Ia und Ib arbeiteten wir mit gleichmässigem Rühren. Sonst wurden die im Thermostaten stehenden Kolben nur von Zeit zu Zeit kräftig durchgeschüttelt. Da wir aber bei dieser Arbeitsweise bei der Konzentration Ia einen auffallend langsamen Verlauf der Reaktion beobachteten, entschieden wir uns für ununterbrochenes gleichmässiges Rühren während des Versuches für diese hohen Konzentrationen (Ia und Ib). Aus den Versuchen 19 und 22, Ia, ist ersichtlich, wie langsam die Reaktion verlief, ja es schien sogar manchmal ein Stillstand einzutreten. Möglich ist, dass diese Erscheinung mit einer Inkrustation des Bleisulfats durch das rasch entstandene Bleichromat zusammenhängt. Um dies zu vermeiden, wurden bei diesen Versuchen die reagierenden Stoffe in eine breite sogenannte Zuckerfabrikseprouvette gebracht, welche mit einem Korkpfropfen zugeschlossen war. Dieser Pfropfen war zweimal durchbohrt. Durch eine Öffnung wurde ein Wittscher Rührer eingeführt, die andere Öffnung diente zur Aufnahme eines spiralförmig gebogenen Glasrohres, welches als Kühler wirkte. Der Rührer wurde elektrisch angetrieben und machte 500 Touren in einer Minute. Die Eprouvette war so tief in das wärmende Bad des Thermostaten getaucht, dass der Wasserspiegel in gleicher Höhe mit der Reaktionsmasse stand. Versuche bei siedendem Wasserbade (98·5°) führten wir in einem gewöhnlichen Eisengefässe durch, in welchem das verdampfte Wasser, gerade so wie bei 70°, automatisch nachgefüllt wurde.

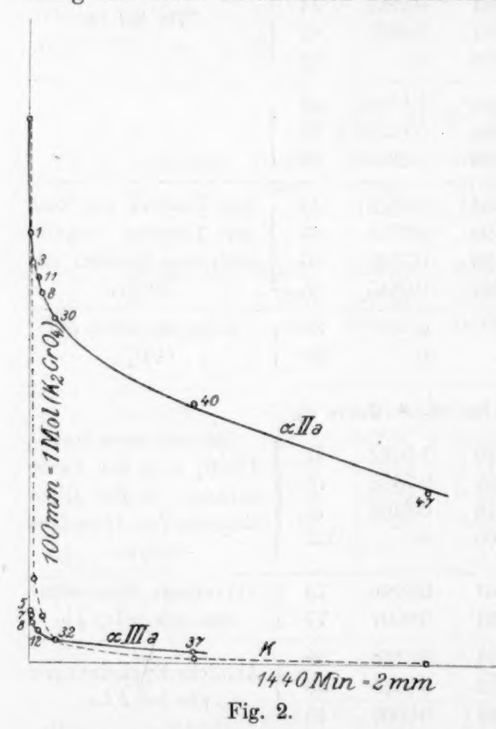


Fig. 2.

Wie man aus den Versuchen ersehen kann, verläuft die Reaktion in einer Richtung sehr rasch, doch konnten wir trotz Anwendung aller möglichen Vorsichtsmassregeln das Gleichgewicht nicht genau erfassen, ja es schien sogar (siehe die Tabellen), dass die Reaktion nicht rever-

sibel sein wird. Wir mussten uns daher davon überzeugen. Zu diesem Zwecke wählten wir eine grosse Konzentration des K_2SO_4 und die anderen Stoffe im Verhältnis:

$$1000\, H_2O : 10\, K_2SO_4 : 2\, PbCrO_4 : 1\, PbSO_4 : 0{\cdot}002\, K_2CrO_4$$

und arbeiteten bei 40°. Nach vier Stunden stieg die Konzentration des K_2CrO_4 auf 0·0046 Mol. Dieser Versuch, ebenso wie die bei 20° in der Tabelle unter Ib angeführten Versuche, bewiesen also genügend, dass unsere Reaktion wirklich reversibel ist. Zugleich bestärkten sie aber unsere Vermutung über einen sehr kleinen Wert des Gleichgewichtsverhältnisses $\frac{K_2CrO_4}{K_2SO_4}$, ebenso wie die Berechnung dieses Wertes nach Nernst.

Wenn wir von der Theorie der elektrolytischen Dissociation ausgehen, kommen wir nach Nernst zu Resultaten, welche das Schwanken der Gleichgewichtskonstante mit der Konzentration erklären und zugleich den Grenzwert $\frac{K_2CrO_4}{K_2SO_4}$ angeben.

Befindet sich $PbSO_4$ in Lösung, so gilt für den gelösten Anteil die Gleichung:

$$\frac{C_{Pb^{\cdot\cdot}} \,.\, C_{SO_4''}}{C_{PbSO_4}} = k_1 . \qquad \text{(a)}$$

Ebenso für $PbCrO_4$:

$$\frac{C_{Pb^{\cdot\cdot}} \,.\, C_{CrO_4''}}{C_{PbCrO_4}} = k_2 . \qquad \text{(b)}$$

Wenn beide als Bodenkörper vorhanden sind, kann man die Konzentration ihrer gelösten Bestandteile als konstant betrachten. Ist $PbSO_4$ mit $PbCrO_4$ in gemeinsamer Lösung, muss $C_{Pb^{\cdot\cdot}}$ für beide gleich sein. Durch Division der beiden Gleichungen ergibt sich die Formel:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{SO_4''}}{C_{CrO_4''}} = K. \qquad \text{(c)}$$

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von K_2SO_4 und K_2CrO_4 verändert sich diese Konstante nicht; die Konzentration der durch Dissociation der beiden Kalisalze entstandenen SO_4''- und CrO_4''-Ionen muss sich auch nach dieser Formel einstellen. Die Resultate, welche aus den Bestimmungen des ganzen K_2SO_4 und K_2CrO_4 gewonnen werden, können aber nur dann mit der angeführten Gleichung übereinstimmen, wenn diese beiden Salze vollständig dissociiert sind, d. h. wenn die Verdünnung sehr gross ist. Für grosse Verdünnungen nähert sich $\frac{K_2CrO_4}{K_2SO_4}$ dem Grenzwerte $\frac{CrO_4''}{SO_4''}$.

Dieser kann aus den bekannten Löslichkeiten des $PbSO_4$ und $PbCrO_4$ berechnet werden:

Die Löslichkeit des $PbSO_4$ ist $= e_1 = 1{\cdot}4 \,.\, 10^{-4}$,
" " " $PbCrO_4$ " $= e_2 = 6{\cdot}2 \,.\, 10^{-7}$.

Für vollständige Dissociation ist das Löslichkeitsprodukt:

$$C_{Pb^{\cdot\cdot}} \,.\, C_{SO_4''} = e_1^2,$$

$$C_{Pb^{\cdot\cdot}} \,.\, C_{CrO_4''} = e_2^2.$$

In einer gemeinsamen Lösung ist:

$$\frac{C_{SO_4''}}{C_{CrO_4''}} = \frac{e_1^2}{e_2^2} = 51293 \quad \text{oder} \quad \frac{C_{CrO_4''}}{C_{SO_4''}} = \frac{1}{51293}.$$

Diese Berechnung zeigt also deutlich, dass die Gleichgewichtskonstante stark in der Richtung zum $\rightarrow PbCrO_4$ verschoben sein wird. Zuerst waren wir der Meinung, dass die Gleichgewichtskonstante unter der Empfindlichkeitsgrenze der Jodstärkereaktion liegt, mit der wir CrO_4'' bestimmten. Die Empfindlichkeit in bezug auf CrO_4'' wurde nach den Angaben von Traedwell[1]) ermittelt. Wir rechneten aus, dass man mit 3 ccm Stärkelösung unter den günstigsten Bedingungen (in 50 ccm Wasser mit 1 g KJ Zusatz) 0·000013 g K_2CrO_4 nachweisen kann. Bei unserer kleinsten Konzentration (IIIb) wäre die aus dem obigen Gleichgewichtswerte $\frac{C_{CrO_4}}{C_{SO_4}} = \frac{1}{51293}$ berechnete Menge K_2CrO_4 in 54·048 g Wasser 0·000002 g K_2CrO_4. In diesem Falle ist also die Gleichgewichtskonstante sicher sehr nahe der Empfindlichkeitsgrenze der Jodstärkereaktion herausgerückt.

Dazu erschwerte noch eine andere Erscheinung die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante. Es war das die Adsorption des Kaliumchromats durch Bleichromat. Wir werden in einer separaten Abhandlung auf diese, für die Erzeugung des zitronengelben Chromgelbs besonders wichtige Erscheinung zurückkommen. Trotz dieser Schwierigkeiten trachteten wir auf einem anderen Wege zum Gleichgewichte zu gelangen. Aus dem Verlaufe der Reaktion war es klar, dass man die Konzentration des K_2CrO_4 gegenüber K_2SO_4 sehr klein wählen muss, und weiter war es nötig, die Menge des $PbCrO_4$ womöglich zu vermindern, damit seine adsorbierende Wirkung nicht zur Geltung komme. Wir gingen zuerst von der Konzentration:

$$1000\,H_2O : 10\,K_2SO_4 : 0{\cdot}001\,K_2CrO_4 : 0{\cdot}1\,PbCrO_4 : 0{\cdot}1\,PbSO_4$$

aus. Nach Beendigung jedes Versuches und Bestimmung des K_2CrO_4,

[1]) Lehrb. d. analytischen Chemie, 7. Aufl., S. 537.

nehmen wir die gleiche Konzentration mit Ausnahme des K_2CrO_4, von welchem wir etwas mehr als im vorigen Versuche gefunden haben, zusetzten. So setzten wir die Versuche stufenweise fort und verkleinerten sogar die Konzentration des $PbSO_4$ und $PbCrO_4$ auf 0·01 und kamen schliesslich zu Resultaten, die sehr wenig voneinander verschieden waren, so dass wir annehmen konnten, dass sie der Gleichgewichtskonstante entsprechen. Es geht schon übrigens aus den Versuchen 51, IIb bei 98·5° und 42, IIb bei 70° hervor, dass auch bei kleineren Konzentrationen als 10 Mol K_2SO_4 die Bewegung in der Richtung:

$$K_2SO_4 + PbCrO_4 \rightarrow K_2CrO_4 + PbSO_4$$

ganz bedeutend ist. Begründet ist dies durch Verkleinerung der Adsorption bei höheren Temperaturen und Vergrösserung der Gleichgewichtskonstante $\frac{K_2CrO_4}{K_2SO_4}$.

Die Endresultate sind folgende:

für 20°: $1000\,H_2O : 9{\cdot}9973\,K_2SO_4 : 0{\cdot}01277\,PbSO_4 : 0{\cdot}00723\,PbCrO_4 :$
$: 0{\cdot}00377\,K_2CrO_4$,

für 40°: $1000\,H_2O : 9{\cdot}9963\,K_2SO_4 : 0{\cdot}01365\,PbSO_4 : 0{\cdot}00635\,PbCrO_4 :$
$: 0{\cdot}00465\,K_2CrO_4$,

für 70°: $1000\,H_2O : 9{\cdot}9956\,K_2SO_4 : 0{\cdot}0144\,PbSO_4 : 0{\cdot}0056\,PbCrO_4 :$
$: 0{\cdot}0054\,K_2CrO_4$,

für 98·5°: $1000\,H_2O : 9{\cdot}9949\,K_2SO_4 : 0{\cdot}0151\,PbSO_4 : 0{\cdot}0049\,PbCrO_4 :$
$: 0{\cdot}0061\,K_2CrO_4$.

Für die Konzentration Σ 10 bis Σ 10·01[1]) sind dann die berechneten Gleichgewichtskonstanten:

$$K_{20^0} = 0{\cdot}000277,$$
$$K_{40^0} = 0{\cdot}000365,$$
$$K_{70^0} = 0{\cdot}000440,$$
$$K_{98{\cdot}5^0} = 0{\cdot}000505.$$

Aus den früheren Berechnungen sollte K_{20^0} für vollständige Dissociation der beiden Kalisalze 2.10^{-5} sein. Die von uns gefundene beträgt aber 3.10^{-4}. Berücksichtigt man aber die grosse Konzentration von K_2SO_4 (5·2880 g K_2SO_4 in 54·048 g H_2O) seine geringe Dissociation und die aus früheren Arbeiten bekannte Hydrolyse von $PbCrO_4$ (Cox, Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 226) und $PbSO_4$ [Dolezalek, Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 335 (1899)], so ist diese Abweichung erklärlich. Übrigens sind auch bei anderen ähnlichen Systemen grosse

[1]) Siehe die erwähnte Arbeit von Meyerhoffer.

Unterschiede dieser Art zwischen den gefundenen und berechneten Werten beobachtet worden:

$BaCO_3 + BaSO_4$ [Meyerhoffer, Zeitschr. f. physik. Ch. **53**, 543 (1905)],

$TeCl + TeCNS$ [Knupfer, ebenda **26**, 267 (1898)],

$PbJ_2 + PbSO_4$ [Findley, ebenda **34**, 419 (1900)],

$AgCl + Ag(OH)$ [Noyes und Kohr, ebenda **42**, 336 (1903)].

Die letztgenannten Autoren fanden die berechnete Zahl zwanzigmal kleiner als die durch Versuche ermittelte. In unserem Falle ist dieser Wert beiläufig 15 mal kleiner.

Aus den Geschwindigkeitskurven unserer Reaktion ist zu sehen, dass die Reaktion am Anfang sehr rasch verläuft. Die Geschwindigkeitskonstanten konnten wir weder für monomolekulare noch für bimolekulare Reaktion mit Sicherheit bestimmen. Die so für verschiedene Zeitabschnitte berechneten „Konstanten" verkleinern sich ganz regelmässig mit der Zeit (vgl. Fig. 2, Kurve K). Daraus schliessen wir, dass hier die Adsorption als scheinbare Katalyse die Reaktion verschleiert.

Auch die Ermittlung des Temperaturkoeffizienten stiess auf Schwierigkeiten, da auch hier, besonders bei niederen Temperaturen, die Adsorption nicht von geringem Einflusse war. Bei niederen Temperaturen verläuft die Reaktion sichtlich rascher, als wenn die Adsorption nicht in Wirkung treten würde.

Die weiteren Versuche bezogen sich auf die Bestimmung der Kurve $ABCD$ des isothermischen Diagramms. Für diese Arbeit wählten wir die Temperaturen 20° und 70°. Die Kurve deutet eigentlich die steigende gemeinschaftliche Löslichkeit von K_2SO_4 mit einer sinkenden Menge des K_2CrO_4. Dabei kann man die geringen Löslichkeiten von Bleichromat und Bleisulfat vernachlässigen. Wichtig sind die Punkte B und C. Der Punkt B gibt die Zusammensetzung der gemeinschaftlichen gesättigten Lösung von K_2SO_4 und K_2CrO_4 an. Durch den Punkt C ist die Konzentration einer Lösung von Kaliumsulfat und Kaliumchromat gegeben, bei gleichzeitiger Anwesenheit von festem Kaliumsulfat, Bleichromat und Bleisulfat.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden auf folgende Weise ausgeführt:

In einigen Kolben aus Jenenser Glas wurden nach früheren groben Berechnungen solche Mengen Kaliumsulfat und Kaliumchromat aufgelöst, dass die einzelnen Punkte der zu bestimmenden Kurve gleichmässig verteilt waren. Dann stellten wir die verschlossenen Kolben in

den Thermostaten. Nach längerer Zeit nahmen wir einen oder den anderen heraus, und gossen einen kleinen Teil der Lösung durch einen getrockneten Filter in ein Wägegläschen. Der Kolben wurde dann wieder verschlossen und im Thermostaten weiter belassen. Ein Teil oder der ganze Inhalt des Wägegläschens wurde nach Abwägung in eine Platinschale abgeteilt, in dieser am Wasserbade abgedampft und bei 130—150° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. In der Trockensubstanz bestimmten wir das Chromat jodimetrisch und das Kaliumsulfat wurde aus der Differenz berechnet. Dieses Verfahren zeigte eine viel grössere Genauigkeit als eine vollständige gravimetrische Analyse. Wir fanden folgende Durchschnittswerte für 20°:

Zeit	% K_2SO_4	% K_2CrO_4	Punkt der Kurve	Anmerkung
—	10·07 %	—	*C* (*D*)	Andrea, Journ. f. prakt. Chemie **29**, 472 (1884)
94 Tage 116 „	8·37 „	3·25 %	*a*	—
6 „ 134 „	6·05 „	9·10 „	*b*	—
6 „	4·57 „	15·43 „	*c*	—
5 „ 134 „	2·97 „	20·89 „	*d*	—
7 „ 13 „	2·31 „	27·23 „	*B*	—
—	—	38·6 „	*A*	Alluard, Compt. rend. **59**, 1500 (1864)

In einem rechtwinkligen Koordinatensystem geben diese Werte die Kurve *ABCD* (Fig. 4). Was den Punkt *C* und die Kurve von Guldberg-Waage betrifft, ist es selbstverständlich, dass sich bei den kleineren Dimensionen unseres Diagramms der Punkt *C* wegen des kleinen Wertes der Gleichgewichtskonstante mit dem Punkte *D* deckt. Dadurch verschwindet praktisch das Feld *OCD*, welches das Existenzgebiet von $PbSO_4$ darstellt.

Für 70° waren die gemeinschaftlichen Löslichkeiten die folgenden:

Zeit	% K_2SO_4	% K_2CrO_4	Punkt der Kurve	Anmerkung
—	16·6 %	—	*CD*	Andrea, Journ. f. prakt. Chemie **29**, 472 (1884)
4 Tage	10·8 „	9·6 %	*g*	—

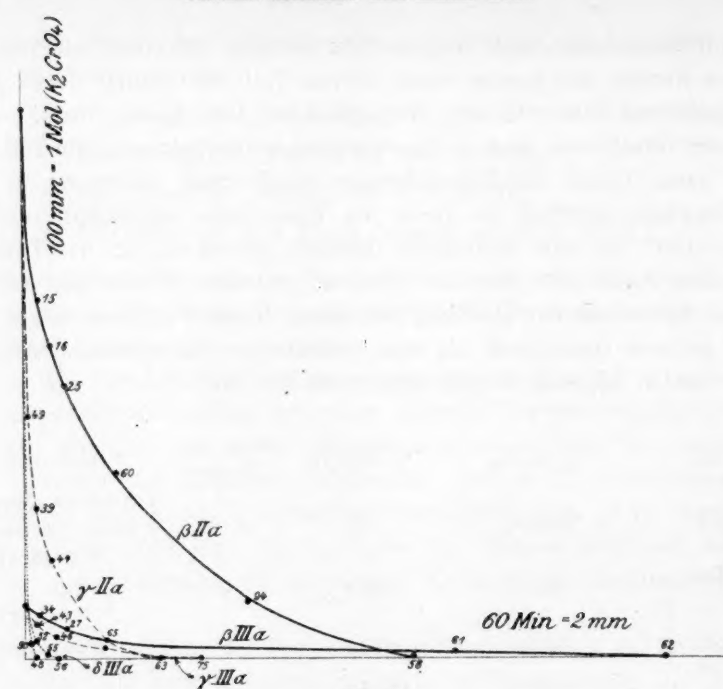

100 mm = 1 Mol (K_2CrO_4)
βIIa
γ-IIa
βIIIa
δIIIa
γ-IIIa
60 Min = 2 mm

Fig. 3.

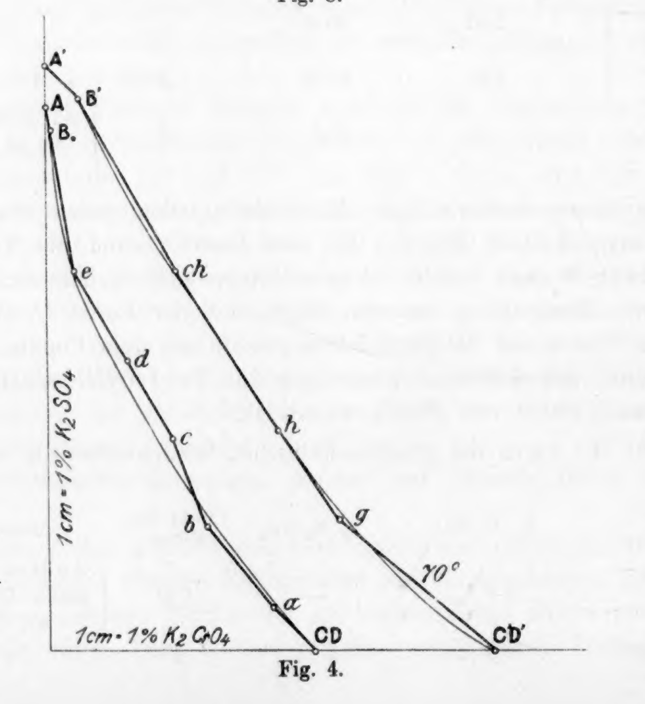
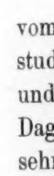
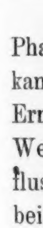
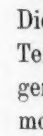

A'
A
B'
B.
e
ch
d
h
c
g
b
70°
a
CD
CD'
1 cm = 1% K_2SO_4
1 cm = 1% K_2CrO_4

Fig. 4.







Zeit	% K_2SO_4	% K_2CrO_4	Punkt der Kurve	Anmerkung
4 Tage 5 „	8·35 %	16·75 %	h	—
4 „ 5 „	5·41 „	26·93 „	ch	—
5 „	1·17 „	39·7 „	B'	—
—	—	42·2 „	A'	Alluard, Compt. rend. **59**, 1500 (1864)

Aus dem ersten Teil unserer Arbeit über Chromgelb ziehen wir folgenden Schluss:

In der Arbeit wurde die Reaktion:

$$PbSO_4 + K_2CrO_4 \rightleftarrows PbCrO_4 + K_2SO_4$$

vom Standpunkte des chemischen Gleichgewichts und der Phasenlehre studiert und gefunden, dass diese in der Richtung → fast vollständig und ziemlich rasch verläuft, so dass sie genau verfolgt werden kann. Dagegen ist die Geschwindigkeit in der entgegengesetzten Richtung sehr klein und die Bewegung kann nur auf Grund der überaus grossen Empfindlichkeit der Reaktion:

$$CrO_4'' + 8H^{\cdot} + 3J' = Cr^{\cdots} + 4H_2O + 3J_2$$

erfasst werden.

Durch Bestimmung der Stabilität wurde bewiesen, dass die feste Phase $PbSO_4$ unmöglich neben K_2CrO_4, K_2SO_4 und $PbCrO_4$ existieren kann. Auch die Existenz eines Doppelsalzes ist unwahrscheinlich. Die Ermittlung der Kurve von Guldberg-Waage war durch den geringen Wert der Gleichgewichtskonstante ($K_{20^\circ} = 0{\cdot}000277$), sowie durch Einfluss der Adsorption stark erschwert. Die Adsorption wirkte besonders bei niedrigeren Temperaturen und grösseren Konzentrationen, was auch von grosser Bedeutung für fabriksmässige Herstellung der zitronengelben Nuancen ist.

Aus unseren Versuchen geht weiter hervor, dass die von uns bestimmte Gleichgewichtskonstante, sowie auch die nach der Regel von Nernst berechnete so gering sind, dass bei der graphischen Darstellung der Isotherme das Existenzgebiet des $PbSO_4$ praktisch verschwindet. Die Geschwindigkeit unserer Reaktion vergrössert sich mit steigender Temperatur; aber auch hier stört die Wirkung der Adsorption eine genauere Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten, welche, für mono- und bimolekulare Reaktion berechnet, als eine Funktion der Adsorption erscheinen.

Für die Praxis selbst folgt aus dem ersten Teile unserer Arbeit,

dass man bei der Fabrikation von Chromgelb auch vom Bleisulfat ausgehen und je nach den äusseren Verhältnissen (Temperatur, Konzentration und Zeit) zu verschiedenen Tönen gelangen kann. Ausserdem beweisen unsere Versuche, dass es richtiger ist, bei der Erzeugung mit einem Überschusse von Bleiacetat zu arbeiten, weil kein Chromat zurückbleibt, welches einen Teil des gefällten, für Beständigkeit der Farbe unbedingt nötigen Bleisulfats infolge der grossen Geschwindigkeit der Reaktion $PbSO_4 + K_2CrO_4 \rightarrow PbCrO_4 + K_2SO_4$ in Bleichromat überführen könnte. Auch die Sulfochromattheorie, welche die Beständigkeit des zitronengelben Chromgelbs auf Bleisulfochromate zurückführt, ist sehr unwahrscheinlich, da nach unserer Arbeit die Existenz dieser Doppelsalze zweifelhaft erscheint.

Prag, Chemisches Laboratorium der anorganischen Technologie an der k. k. böhmischen Technischen Hochschule.

Physikalische Eigenschaften der Gase in Beziehung zu ihren Siedetemperaturen.

Von

A. Imhof.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 2. 16.)

I. Absorption und Adsorption.

Vor kurzem habe ich eine empirische Formel für die Beziehung zwischen Absorptionskoeffizienten der Gase bei Wasser als Lösungsmittel und deren Siedetemperaturen in dieser Zeitschrift veröffentlicht. Es sei hier kurz wiederholt, dass die beiden Eigenschaften durch die Exponentialformel:

$$a = e^{\frac{T}{27\cdot4}}$$

verknüpft sind, worin a der Absorptionskoeffizient, T die Temperatur vom Nullpunkt -100^0 aus gezählt, und $\frac{1}{27\cdot4} = \lambda$ eine für das Wasser charakteristische Konstante bedeuten.

Ich verwies schon damals auf die von Just herrührende Regel, die aussagt, dass die Absorptionskoeffizienten für verschiedene Gase in verschiedenen Lösungsmitteln gewöhnlich dieselben Reihenfolgen bilden. Die Vermutung drängt sich deshalb auf, obige Formel werde in allgemeiner Form für alle Lösungsmittel, die nicht chemisch auf die Gase einwirken, Geltung haben. Die Statistik weist zu wenig Messungen auf, um sicher entscheiden zu können.

Für Alkohol als Lösungsmittel besitzen wir jedoch genügend viele Zahlen. Diese sind in Tabelle 1 mit den Siedetemperaturen zusammengestellt. Die Absorptionskoeffizienten sind mit 100 multipliziert, damit ihre Logarithmen, die wir zur Prüfung der Anwendbarkeit obiger Exponentialformel brauchen, positiv werden. Besteht das Exponentialgesetz, so ist auch die folgende Gleichung richtig:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\log a_1}{\log a_2}.$$

T_1 und T_2 bedeuten die absoluten Siedetemperaturen zweier Gase 1 und 2; a_1 und a_2 deren Absorptionskoeffizienten. Tabelle 2 gibt die Werte einiger solcher Verhältnisse an, wobei immer das Verhältnis der Temperaturen $\frac{T_1}{T_2}$ auf 1 reduziert ist. Die Werte der zweiten Kolonne müssten bei genauer Gesetzmässigkeit also auch den Wert 1 besitzen. Da dies mit ziemlicher Annäherung der Fall ist, darf die Exponentialformel auch für Alkohol angewendet werden. Es liegt kein Grund vor, dieses Resultat nicht zu verallgemeinern, weshalb also sehr wahrscheinlich für alle chemisch, betr. der Gase indifferenten Lösungsmittel die Beziehung besteht:

$$a = e^{\lambda T}.$$

Darin bedeutet λ eine für jedes Lösungsmittel charakteristische Konstante, die Temperatur T ist von einem Nullpunkt aus zu zählen, der ebenfalls für jedes Lösungsmittel charakteristisch ist.

Anstatt für Wasser zu schreiben $T = 27{\cdot}4 \operatorname{Log} a$ und T auf den Nullpunkt 173° absol. zu beziehen, ist es, namentlich wenn man andere Gaseigenschaften in Beziehung zu a setzen will, zweckmässiger, der Formel folgende Gestalt zu geben:

$$T - 173^0 = 27{\cdot}4 \operatorname{Log} a,$$

bzw.

$$a = e^{\frac{T-173}{\lambda}},$$

wobei nun T absolut gemessen wird.

Allgemein lautet dann die Formel:

$$a = e^{\frac{T-\tau}{\lambda}}.$$

τ und λ sind für jedes Lösungsmittel charakteristisch.

Der Druck betrug bisher überall 1 Atm. Für den beliebigen Druck p ist obiges Gesetz mit dem Henryschen Gesetz zu verbinden:

$$\begin{aligned} T - \tau + x &= \lambda \operatorname{Log}(p \,.\, a), \\ &= \lambda (\operatorname{Log} p + \operatorname{Log} a), \\ x &= \lambda \operatorname{Log} p. \end{aligned}$$

Der Nullpunkt der Temperatur wird also um $\lambda \operatorname{Log} p$ verschoben, und zwar nach oben oder nach unten, je nachdem $p \lessgtr 1$ Atm. ist; bzw. die Konstante τ wird um diesen Betrag vergrössert oder verkleinert, während λ vom Druck unabhängig ist. Obige Beziehung nimmt also folgende noch allgemeinere Form an:

$$\underline{T - \{\tau - \lambda \operatorname{Log} p\} = \lambda \operatorname{Log} a_p},$$

bzw.

$$\underline{a_p = e^{\frac{T-\tau}{\lambda} + \operatorname{Log} p}}.$$

a mit dem Index p bedeutet: Absorptionskoeffizient beim Gasdruck p.

Wird $\{\tau - \lambda \operatorname{Log} p\}$ mit ψ bezeichnet, so besteht eine Relation $\psi = f(p)$, das ist analytisch eine der logarithmischen Kurve ähnlich aussehende Kurve, die für das theoretisch angenommene Druckintervall $p = 0 \div \infty$ das Intervall für $\psi = (+\infty) \div (-\infty)$ zur Folge hat. Es bietet dies nur insofern einiges Interesse, als ψ (in Temperaturgraden zu messen) ja die τ entsprechende Konstante, verallgemeinert für verschiedene Drucke, darstellt, so dass man das Wandern des Temperaturnullpunktes bei Änderung des Druckes verfolgen kann. So wäre z. B. bei der Lösung in Wasser ein Druck von 551·7 Atm. nötig, damit man bei Verwendung der Exponentialformel, bei der τ noch nicht eingeführt war, die Temperatur vom absoluten Nullpunkt aus zählen müsste.

Da im allgemeinen auch die Adsorption um so grösser ist, je höher die Siedetemperatur des adsorbierten Gases ist, so habe ich an Hand der von verschiedenen Autoren angegebenen Zahlen untersucht, ob das für die Absorption aufgestellte Gesetz auch hier anwendbar sei (oder vielleicht ein anderes). Es erwies sich, dass keines von beiden der Fall ist, besonders nicht bei der Adsorption an unporösen Stoffen, wie z. B. Glas. Wohl aber fällt auf, dass, je poröser der adsorbierende Stoff ist, um so kleiner die Fehler bei Verwendung des Exponentialgesetzes werden. Für Lindenholzkohle ist das Gesetz bis etwa zu der Siedetemperatur 180° abs. fast ebenso gut erfüllt wie für die Absorption in Alkohol, und zwar auch für Wasserstoff. Tabelle 3 gibt in analoger Weise darüber Aufschluss, wie dies Tabelle 2 für Alkohol tut. Der Adsorptionsvorgang in porösen Körpern scheint sich darnach sehr

Tabelle 1.

Gas	T^0	$100a$
H_2	20·5	6·925
N_2	79	12·634
CO	83	20·443
O_2	90·5	28·397
CH_4	109	52·259
C_2H_4	168	359·50
N_2O	183·2	417·80
C_2H_2	189	600
CO_2	194	432·95
H_2S	212·6	1789·1
C_2N_2	252	2000

Tabelle 2.

Gase 1 : 2	$\frac{\operatorname{Log} a_1}{\operatorname{Log} a_2}$ $\left(\text{wenn } \frac{T_1}{T_2} = 1\right)$
$N_2 : CO$	1·13
$O_2 : CO$	0·98
$O_2 : N_2$	0·87
$CH_4 : CO$	1·00
$C_2H_4 : CO$	1·04
$N_2O : CO$	1·10
$C_2H_2 : CO$	1·08
$CO_2 : CO$	1·16
$H_2S : CO$	1·03
$H_2S : O_2$	1·05
$H_2S : C_2H_4$	0·99
$C_2N_2 : CO$	0·83

Tabelle 3.

Adsorbierender Stoff: Buchsbaumkohle.

Gase 1 : 2	$\frac{\text{Log}\, a_1}{\text{Log}\, a_2} \left(\text{wenn } \frac{T_1}{T_2} = 1\right)$
$N_2 : O_2$	1·04
$N_2 : N_2O$	1·23
$N_2 : CO$	0·95
$H_2 : CO$	0·96
$H_2 : N_2$	1·02

zu unterscheiden von dem gleichbenannten Vorgang an glatten Körpern, wahrscheinlich findet ein stetiger Übergang von einem Vorgang zum andern und schliesslich zur Absorption statt. Die Beobachtungen erlauben aber noch nicht, sichere Schlüsse zu ziehen.

II. Molekulare Weglänge.

Im Verlauf der mitgeteilten Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Reihenfolge der Siedetemperaturen verschiedener Gase dadurch recht bemerkenswert ist, als eine Anzahl physikalischer Gaseigenschaften diese in gleicher Reihenfolge ordnen lassen. Die Gesetzmässigkeiten sind nie genau erfüllt, in der Regel aber doch mit genügender Annäherung, um sie unschwer mathematisch fassen zu können. Wie das Exponentialgesetz der Absorption, so sind auch die im folgenden aufgestellten Beziehungen empirisch gefunden worden.

Die mittlere molekulare Weglänge ist in der kinetischen Theorie der Gase ein Begriff, der mit einigen Gaseigenschaften in bekannter Beziehung steht. Ich habe nun an Hand der von O. E. Meyer berechneten Werte nachgewiesen, dass auch die Siedetemperaturen (T) absolut gemessen und damit die Absorptionskoeffizienten einfache Funktionen der molekularen Weglänge (L) sind. Zwischen L und T besteht die Gleichung:

$$L_{\text{cm}} = \frac{2{\cdot}5\,.\,10^{-5}}{1 + 0{\cdot}016\,.\,T}.$$

Tabelle 4 enthält in der ersten Kolonne die Siedetemperaturen mehrerer Gase, in der zweiten die Weglängen L (nach dem Tabellenwerk von Landolt und Börnstein), in der dritten die mit obiger Formel berechneten Weglängen. Die voll ausgezogene Kurve in der Fig. 1 ist eine graphische Darstellung der berechneten Werte, während die dünn gestrichelten Geraden die der zweiten Kolonne entnommenen Punkte verbinden.

Über die Grösse der Ungenauigkeiten (meist $2{\cdot}5 \div 12\,\%$) in der Übereinstimmung gibt die Figur den besten Aufschluss. Wenn man sich vergegenwärtigt, wie man auf die Werte L gekommen ist, wird man solche relativ kleinen Abweichungen wohl begreifen.

Ohne rechnen zu wollen, kann man sich die Art der Gesetzmässigkeit durch die Überlegung ganz roh so erklären, dass die Gase mit abnehmender Weglänge dem Flüssigkeitszustand immer näher gerückt werden. Tatsächlich sind die Gase mit grosser Weglänge schwerer zu verflüssigen als diejenigen mit kleiner Weglänge. — Diese letzteren weisen in einem grossen Siedetemperaturbereich nur sehr geringe Unter-

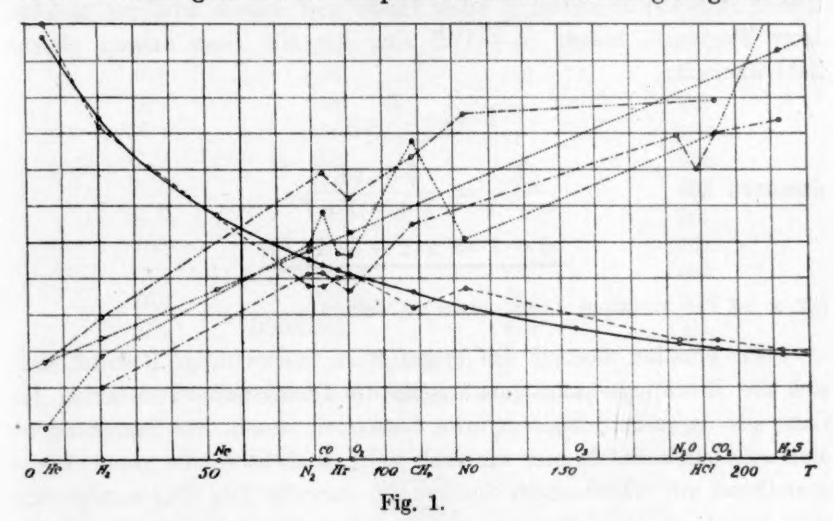


Fig. 1.

schiede in den Weglängen auf, während gerade diese Gase in kurzem Intervall der Siedetemperaturen sehr grosse Unterschiede der Absorptionskoeffizienten zeigen.

Die mitgeteilte Beziehung kann, auch wenn sie sonst vielleicht wenig nützen mag, als Kriterium für die Richtigkeit von Messungen und hypothetischen Voraussetzungen dienen, namentlich aber konnten dadurch weitere Gaseigenschaften in Beziehung zu den Siedetemperaturen gebracht werden, wie dies im folgenden kurz dargelegt wird:

1. Der Gesamtquerschnitt aller Molekeln in der Volumeinheit steht zur mittleren Weglänge in folgender bekannter Relation:

$$Q = \frac{1}{4\sqrt{2}\,L},$$

ausgedrückt durch die Siedetemperturen T berechnet sich also Q mit der Formel:

$$Q_{\text{cmm}} = \frac{(1 + 0{\cdot}016\,T)\,10^4}{\sqrt{2}}.$$

2. Sehr deutlich und mit relativ kleinen Fehlern tritt die Abhängigkeit von dem Molekularvolumen, welche Lothar Meyer berechnet hat, zutage; die zugehörige Kurve ist in der Fig. 1 strichpunktiert eingetragen. Die Wirkungssphären wurden von L. Meyer als kugelförmig angenommen. Die von anderen Autoren berechneten Zahlen lassen eine Gesetzmässigkeit kaum erkennen.

3. Stefan hat schon eine Beziehung gefunden zwischen dem Brechungsexponenten n eines Gases und dessen mittlerer molekularer Weglänge, indem $(n-1)L$ eine für alle Gase nahezu gleiche Zahl darstellt:

$$L = \frac{k}{n-1},$$

demnach ist:

$$\frac{k}{n-1} = \frac{2{\cdot}5\,.\,10^{-5}}{1 + 0{\cdot}016\,T},$$

$$n - 1 = \varkappa(1 + 0{\cdot}016\,T),$$

für $\varkappa$ ist bei weissem Licht etwa zu setzen $\frac{1}{8000}$.

Wir erhalten das auf den ersten Blick merkwürdige Resultat, dass sich die Brechungs- und damit auch die Dielektrizitätskonstanten der Gase aus deren Siedetemperaturen berechnen lassen. Die Beziehung ist eine sehr einfache, da sie, wie man sieht, analytisch eine gerade Linie, ansteigend mit wachsendem Siedepunkt, darstellt. Die Ungenauigkeiten sind jedoch so gross, dass sie sich nur begreifen lassen durch die Annahme noch anderer Umstände, die hier von Einfluss sind. Es zeigt sich namentlich, dass die Fehler mit wachsender Atomzahl pro Gasmolekel wachsen. Für sechsatomige Molekel ist der Fehler 2—3mal so gross wie bei vier- und fünfatomigen, bei neunatomigen mindestens 4mal so gross, und zwar ist er derart, dass die Rechnung gegenüber der Messung einen zu kleinen Wert ergibt. Der Faktor $\varkappa$ lässt sich unter diesen Umständen nicht genau bestimmen. In Tabelle 5 habe ich für mehrere Gase die gemessenen (Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt und Börnstein) und die wie eben mitgeteilt berechneten Werte $(n-1)$ zusammengestellt. Dieselben Werte sind in der Fig. 1 dargestellt mit punktierten Linien.

4. Röntgen hat Messungen ausgeführt über Entladungspotentiale in verschiedenen Gasen bei niederem Druck und hat diese nahezu umgekehrt proportional den mittleren Weglängen befunden. Dement-

Tabelle 4.

L = mittlere molekulare Weglänge. T = Siedetemperatur (bei 760 mm Druck) in Graden absolut.

Gas	T^0	$L \cdot 10^8$ cm	$L \cdot 10^8$ cm berechnet
He	4·5	2400	2332
H_2	20·5	1822	1882
Ne	53	—	1353
N_2	79	950	1104
CO	83	950	1073
Ar	87	1002	1045
O_2	90·5	1020	1021
CH_4	109	833	911
Kr	121·3	—	850
NO	123	940	842
O_3	154	—	722
X	163·9	—	690
C_2H_4	168	—	678
N_2O	183·2	650	636
C_2H_2	189	—	621
HCl	189·3	—	620
CO_2	194	650	609
H_2S	212·6	600	568
SO_2	265	470	477

Tabelle 5.

Lichtbrechungsexponenten n bei weissem Licht.

Gas	$n-1$	$n-1$ berechnet
H_2	0·000143	0·000168
N_2	0·000295	0·000288
CO	0·000340	0·000295
Ar	0·000282	0·000305
O_2	0·000280	0·000312
CH_4	0·000443	0·000343
NO	0·000303	0·000377
O_3	—	0·000442
C_2H_4	0·000610	0·000512
HCl	0·000449	0·000504
CO_2	0·000450	0·000528
H_2S	0·000644	0·000563
SO_2	0·000665	0·000670

sprechend ist die Beziehung zu den Siedetemperaturen. Ein Bild von der Gesetzmässigkeit gibt die in Fig. 1 abwechselnd aus einem Strich und drei Punkten zusammengesetzte Kurve.

Es liessen sich noch andere Beziehungen angeben, so z. B. mit der inneren Reibung. Diese sind aber nach dem, was für die mittlere Weglänge gesagt worden ist, selbstverständlich.

III. Ausdehnungs- und Spannungskoeffizient.

Die Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten sind bekanntlich einander nicht genau gleich, wohl aber sind die Abweichungen der verschiedenen Werte voneinander so klein, dass Gay-Lussac das nach ihm benannte Gesetz aussprechen konnte, dass sich jedes Gas bei gleicher Erwärmung um gleich viel ausdehne. Ich habe nun die genauen Koeffizienten in der Reihe der Siedetemperaturen der zugehörigen Gase geordnet, und dabei die interessante Tatsache bemerkt, dass sowohl die kleinen Verschiedenheiten der Ausdehnungs- als auch der Spannungskoeffizienten annähernd ein Gesetz befolgen. Man kann sagen, dass beide Koeffizienten mit wachsender Siedetemperatur wachsen, und zwar nicht proportional, sondern schneller. In Tabelle 5 habe ich die

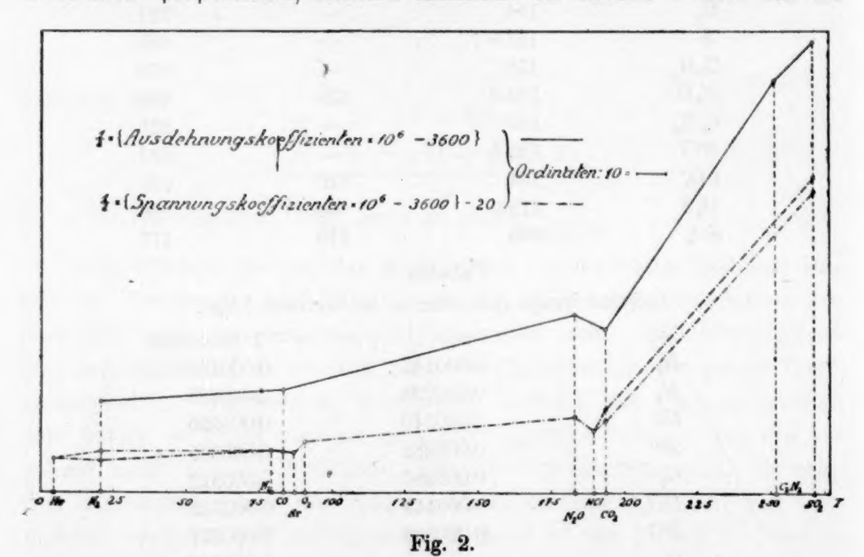


Fig. 2.

Koeffizienten in der Reihenfolge der Siedetemperaturen geordnet. Die Zahlen sind meist die von Regnault bestimmten. Man sieht, dass freilich Gase mit nahezu gleichem Siedepunkt ihre Stelle in der Reihe der ansteigenden Koeffizienten zum Teil vertauschen würden; aber abgesehen davon, dass nicht alle Messungen übereinstimmen, also auch nicht unbedingt genau richtig sein müssen, wird der mitgeteilte Satz nicht umgestossen. Ich verweise auf Fig. 2, welche als Abszissen wieder die Siedetemperaturen abgetragen enthält, als Ordinaten die Ausdehnungskoeffizienten (ausgezogen) und die Spannungskoeffizienten (gestrichelt). Der Deutlichkeit wegen habe ich alle Werte mit 10^6 multipliziert und von ihnen (wegen Platzmangel) eine konstante Zahl sub-

trahiert. Die Ausdehnungskoeffizienten steigen noch etwas schneller an als die Spannungskoeffizienten.

Auf Grund obiger Erfahrung lässt sich das Gay-Lussacsche Gesetz in der etwas erweiterten Form aussprechen: Der Ausdehnungs-, bzw. Spannungskoeffizient der verschiedenen Gase nimmt mit deren wachsender Siedetemperatur zu (oder mit abnehmender molekularer Weglänge), erst langsam, dann rascher; der ganze Bereich der Koeffizienten ist jedoch so klein, dass man ihn meist vernachlässigen kann.

Tabelle 6.

Gas	Ausdehnungskoeffizient bei 760 mm Druck	Spannungskoeffizient
He	—	0·0036627
H_2	0·0036613	0·003661
	—	0·003668
N_2	0·003661	0·0036678
	0·0036682	—
CO	0·003669	0·0036667
Ar	—	0·0036665
O_2	—	0·003674
N_2O	0·0037195	0·003691
	—	0·0036763
HCl	—	0·0036812
CO_2	0·003710	0·003696
	—	0·0036888
C_2N_2	0·0038767	—
SO_2	0·0039028	0·003852
	—	0·0038453

Zusammenfassung.

1. Empirisch wurde festgestellt, dass wie für Wasser, so auch für Alkohol als Lösungsmittel zwischen Siedetemperaturen T (absolut) der (nahezu idealen) Gase und dem Absorptionskoeffizienten a angenähert das Exponentialgesetz besteht: $a = e^{\frac{T-\tau}{\lambda}}$, worin e die Basis der nat. Logarithmen, τ eine in angegebener Weise vom Gasdruck und vom Lösungsmittel abhängende Konstante, λ eine vom Lösungsmittel abhängende Konstante bedeuten. Daraus wurde geschlossen, dass sich das Gesetz wahrscheinlich auf alle indifferenten Lösungsmittel beziehen lassen werde. Für die Adsorption ist es dann mit einiger Annäherung gültig, wenn der adsorbierende Körper sehr porös ist.

2. Ebenfalls auf Grund der in der Literatur vorhandenen Zahlen wurde nachgewiesen, dass mit grösserer oder kleinerer Annäherung

eine Reihe von physikalischen Gaseigenschaften Funktionen der Siedetemperaturen T sind, dass insbesondere zwischen T und den molekularen Weglängen L der Gase das Gesetz besteht, dass $L_{cm} = \frac{2{\cdot}5 \,.\, 10^{-6}}{1 + 0{\cdot}016\,T}$ ist. Von den Gaseigenschaften, welche Funktionen von L sind, wurde etwas näher nur auf die Lichtbrechung eingegangen und deren Beziehung zu den Siedetemperaturen der Gase abgeleitet.

3. Ferner wurde gezeigt, dass die Ausdehnungs- und die Spannungskoeffizienten abhängig sind von den Siedetemperaturen der zugehörigen Gase, und zwar dass sie mit diesen schneller als proportional anwachsen.

Zürich, den 27. Jan. 1916.

Bemerkungen zu der Abhandlung von Hilary Lachs: „Über gleichzeitige Adsorption durch zwei Adsorbentien“[1]).

Von

G. v. Georgievics.

(Eingegangen am 21. 3. 16.)

Die diese Abhandlung einleitende Bemerkung, dass die Erscheinungen der Adsorptionen bzw. die Faktoren, die sie wesentlich bestimmen, bisher nur bei Gegenwart von einem Adsorbens studiert worden sind, ist nicht ganz zutreffend, und es sei gestattet darauf hinzuweisen, dass schon eine grosse Menge von Beobachtungen über die Sorption von Farbstoffen durch zwei Adsorbentien existieren. Dieselben sind gemacht worden beim Färben von „gemischten Geweben“ bei welchen es sich hauptsächlich um die Kombinationen: Wolle-Seide, Seide-Baumwolle und Wolle-Baumwolle handelt. Wenn nun auch ein eingehendes quantitatives Studium der in diesen Fällen atattfindenden Verteilungen noch nicht durchgeführt worden ist, so hat man doch schon eine vollständige Orientierung über die Faktoren, von welchen diese Verteilung abhängt, gewonnen. Man weiss, dass dieselbe bestimmt wird: 1. durch die Natur des Farbstoffs, 2. durch die dem Farbbade gemachten Zusätze, 3. durch die Temperatur, 4. durch die relativen Mengen der angewendeten Adsorbentien.

Zur Erläuterung des Gesagten mögen nur einige, besonders lehrreiche Beispiele angeführt werden:

Behandelt man Seide und Baumwolle in einer wässerigen Lösung eines Salzfarbstoffs, unter Zusatz von etwas Kochsalz, so wird in manchen Fällen eine gleich tiefe Färbung der beiden Adsorbentien erzielt[2]). Macht man aber das Bad sodaalkalisch, dann geht der Farbstoff in den meisten Fällen mehr auf die Baumwolle; bei Zusatz von Essigsäure statt Soda hingegen wird die Seide stärker angefärbt. — Beim gleich-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 91, 155 (1916).
[2]) Meist wird Baumwolle stärker angefärbt.

zeitigen Färben von Seide und Wolle mit Säurefarbstoffen (im sauren Bade) hängt die Verteilung des Farbstoffs zwischen den beiden Adsorbentien nicht nur von seiner Natur, sondern auch, und zwar in hohem Masse, von der Temperatur ab: Bei höheren Temperaturen haben fast alle der genannten Farbstoffe eine grössere Affinität zur Wolle, bei niedriger Temperatur ziehen sie mehr auf Seide. Dieser, in der Sorptionsliteratur bisher so wenig — oder gar nicht — beachtete Einfluss der Temperatur ist manchmal überraschend gross, es ist sogar möglich, durch Wahl der entsprechenden Temperatur nur eine der vorhandenen Fasern anzufärben und die Sorption durch die zweite vollständig hintanzuhalten. Färbt man z. B. Wolle und Seide im kochenden Bade mit Indigkarmin oder Tartrazin, so erhält man eine blau, bzw. gelb gefärbte Wolle neben weisser Seide. Färbt man hingegen in einer wässerigen Lösung von Methylgrün bei gewöhnlicher Temperatur, so wird, bei kurzer Färbedauer, nur die Seide angefärbt[1]).

Es sind demnach die Faktoren, von welchen die Verteilung eines Stoffs zwischen zwei Adsorbentien abhängt, in den angeführten Fällen schon so gut bekannt, dass man imstande ist, zwei verschiedene Fasern in ein und derselben Farblösung ganz nach Belieben entweder in gleichen oder in verschiedenen, beliebig gewählten Farbtönen anzufärben.

---

[1]) Weitere Beispiele findet man in meinem Lehrbuch der chemischen Technologie der Gespinstfasern (II. Aufl. Verlag von Fr. Deuticke, Wien); dieselben stützen sich fast ausnahmslos auf eigene Versuche.

Prag, K. K. Deutsche Technische Hochschule.

Übersicht über die Theorien der Allotropie.

Von

Dr. J. W. Terwen.

(Mit 16 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 2. 16.)

Die vorliegende Übersicht hat nicht den Zweck, eine detaillierte Beschreibung aller Tatsachen zu geben, welche bis heute über Allotropieerscheinungen publiziert wurden. Weil schon sehr viel Raum nötig sein würde für eine Zusammenfassung und kurze Beschreibung der Stoffe, welche in verschiedenen Modifikationen vorkommen — eine Menge, welche durch Untersuchungen der letzten Jahre offenbar so gross ist, dass wir es fast als eine Ausnahme betrachten, wenn ein Stoff sich nur in ein Kleid zu hüllen vermag — ist eine Inauguraldissertation, wofür diese Übersicht ursprünglich geschrieben wurde[1], dazu nicht der rechte Platz. Vielmehr habe ich die Absicht, einige wichtige Untersuchungen auf diesem Gebiete einer eingehenden Betrachtung zu unterwerfen und die Theorien zur Erklärung der Erscheinung Allotropie zu besprechen.

Unter Allotropie verstehe ich nicht eine Unterabteilung der allgemeinen Erscheinung, dass ein Stoff in mehreren Formen existieren kann — man benutzt den Namen wohl speziell für Elemente, welche diese Eigenschaft besitzen — sondern unter diesem Namen fasse ich den ganzen Komplex der Erscheinungen zusammen, welcher uns die Stoffe in ihren verschiedenen Formen zeigt, oder v e r m u t e n lässt, dass solche verschiedenen Formen auftreten k ö n n t e n, letzteres um hier auch Stoffe unterordnen zu können, bei welchen sich im flüssigen oder gasförmigen Zustande verschiedene Molekülgattungen aufweisen lassen, in welchem Falle nach der Theorie von A. Smits die Wahrscheinlichkeit gross wird, obgleich nicht die Notwendigkeit besteht, dass sich aus diesen Phasen auch wohl mehrere feste Phasen werden absondern lassen.

[1]) Bydrage tot de kennis der allotropie van Cyaan en Phosphorus; Amsterdam 1913.

Ob die Strukturisomerie unter Allotropie gerechnet werden kann, ist eine Frage, welche sich schwer beantworten lässt. Jedenfalls haben diejenigen, die diese Begriffe weit voneinander entfernt zu halten wünschen, dafür triftige Gründe.

Strukturisomeren verhalten sich öfters ganz verschieden sowohl in chemischen als in physischen Eigenschaften. Ihre einzige Übereinstimmung besteht in ihrer Zusammensetzung. Und dennoch — würde die Natur die Isomeren in zwei scharf voneinander geschiedene Gruppen einteilen? Oder würde die Erscheinung Isomerie die Folge eines Naturgesetzes sein, das sich je nach den betreffenden Stoffen und unserem Anschauungsvermögen in eine andere Gestalt hüllt? Es ist nicht zu leugnen, dass es Gründe gibt, dieses anzunehmen. Man findet sie in der öfters vorkommenden Erscheinung, dass Isomeren, von denen die Strukturverschiedenheit sicher nachgewiesen ist, sei es schnell oder langsam, ineinander übergehen können, eine Erscheinung, bekannt unter dem Namen Tautomerie oder Desmotropie.

Und würde diese Erscheinung nicht viel häufiger vorkommen können, als wir durch unsere Wahrnehmungsmethoden zu konstatieren imstande sind? Wir leben in einer Zeit, in welcher viele Begriffe ganz richtig sehr breit aufgefasst werden; unlösliche Stoffe bestehen nicht mehr; wir sprechen nur von mehr oder weniger löslichen Stoffen, und wir sind doch wirklich nicht imstande, von vielen Stoffen die Löslichkeit zu beweisen. Würden die Strukturisomeren nicht sehr langsam ineinander übergehende Tautomeren sein können? Man wird dieser Behauptung entgegenwerfen, dass sich bei Tautomeren im Molekül eine bestimmte Atomgruppierung vorfindet, welche als Ursache der gegenseitigen Überführbarkeit angenommen werden kann, und dass eine solche Gruppierung in vielen Strukturisomeren fehlt. Aber demgegenüber steht, dass z. B. von J. J. Polak[1]) gezeigt worden ist, dass para- und meta-Benzoldisulfonsäure — substituierte Benzolderivate, wie es Hunderte gibt, welche alle als Strukturisomeren betrachtet werden — in schwefelsaurem Milieu ineinander übergehen können; eine „tautomere Gruppe" ist in ihnen nicht vorhanden, während die Schwefelsäure nur eine katalytische Wirkung haben kann[2]).

Ich will keineswegs verhehlen, dass es eine weitgehende Verall-

---

[1]) Inaug.-Diss. Amsterdam 1908.

[2]) Durch A. Smits und Vixseboxse ist in der letzten Zeit wahrscheinlich gemacht, dass Methylrhodanid und Methylsenföl sich unter dem Einfluss von Katalysatoren miteinander in innerliches Gleichgewicht stellen. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, 31. Mai 1913.

gemeinerung ist, alle Isomeren als ineinander überführbar anzusehen, welche durch die Jahrhunderte hindurch einen Gleichgewichtszustand erreichen, bestehend aus einem vielleicht sehr einseitigen Gemisch von zwei oder mehreren Molekülarten; aber wo schon so viele Beispiele von Tautomerie bekannt sind, glaube ich doch den Unterschied zwischen dieser Isomerieart und der gewöhnlichen Strukturisomerie nur in einer Differenz der Umwandlungsgeschwindigkeiten suchen zu müssen.

Lassen wir also die Möglichkeit offen, die Strukturisomeren unter die allotropen Stoffe zu ordnen, obgleich es nicht in der Art dieser Übersicht liegt, über die historische Entwicklung dieser Isomerieart zu reden.

E. Mitscherlich war der erste, der beobachtete, dass ein Stoff in verschiedenen Kristallformen vorkommen kann, am ersten beim Natriumphosphat, später beim Schwefel (1825), einigen Sulfaten, Quecksilberjodid u. a.; zu gleicher Zeit hatte er beobachtet, inwiefern die Temperatur auf die Stabilität der verschiedenen Formen Einfluss hat (Übergangspunkt Quecksilberjodid)[1].

Einige Zeit später hat Frankenheim diese Untersuchungen ausgedehnt. Ostwald sagt darüber: „Seine Arbeiten vermehren unsere Kenntnis zwar durch den Nachweis zahlreicher weiterer Fälle; in der Erfassung des Gesetzmässigen der Erscheinung stehen sie aber merklich den älteren Mitscherlichs gegenüber zurück.“ Doch ist Ostwald hier zu hart in seinem Urteile. Frankenheim beschreibt nämlich folgende (nach Ostwald fehlerhafte) Beobachtung: „Wenn man eine mit roten und gelben Kristallen von Quecksilberjodid bedeckte Glasplatte so schwach erwärmt, dass die Kristalle zwar sublimiert werden, ihre Farbe aber nicht ändern, so sieht man auch auf der oberen Platte gelbe und rote Kristalle durcheinander. Da aber die Temperatur selbst auf der unteren Platte nicht gross genug war, um die roten Kristalle gelb zu machen, so musste sie auf der oberen Platte noch niedriger bleiben. Wenn sich daher hier gelbe Kristalle finden, so können sie nur aus den gelben Kristallen der unteren Platte entstanden sein, deren Dämpfe von der unteren Platte aufgestiegen sind und sich auf der oberen niedergeschlagen haben. Aus dieser Beobachtung geht hervor, dass die der höheren Temperatur angehörige Art des Quecksilberjodids sich nicht nur bei niedrigen Temperaturen erhalten kann, wenn sie in einer höheren gebildet ist, sondern dass sie sich auch in niederen

[1]) Dieses und folgendes über die Untersuchungen Frankenheims habe ich entlehnt aus Ostwald, Verwandtschaftslehre I, 2. Aufl., S. 394.

Temperaturen bildet, und dass der Dampf des gelben Jodids von dem des roten verschieden ist."

Frankenheim gab die folgenden Regeln:

„1. Die isomeren Körper haben verschiedene Schmelz- und Siedepunkte; ihre Dämpfe haben in der Regel verschiedene spezifische Gewichte.

2. Sobald die Erwärmung eines der isomeren Körper (A) eine gewisse Grenze (m^0) überschreitet, wird er zerstört und geht in einen anderen Zustand (B) über.

3. A kann nie in einer höheren Temperatur sein, B aber wohl in einer niederen nicht nur existieren, sondern auch entstehen.

4. Wenn B in einer niederen Temperatur als m^0 von A berührt wird, so verwandelt er sich vom Berührungspunkte aus in A; aber die Dauer der Umwandlung ist sehr verschieden, bald augenblicklich über grössere Räume, bald braucht sie ganze Stunden, um $^1/_{100}$ Linie zurückzulegen.

5. Auch durch Berührung mit fremden Körpern, insbesondere durch starke Erschütterung, durch Ritzen, wird B, wenn seine Temperatur unter m^0 ist, in A verwandelt, jedoch nicht immer.

6. Die Verwandlung von A in B ist von Wärmeentwicklung begleitet."

Ostwald macht hierbei die Bemerkung, dass „die wesentlichste Quelle des Irrtums" Frankenheims in der Verwechslung der Begriffe Isomerie und Polymorphie gelegen ist. Ostwald gehört also zu denjenigen, die diese Begriffe scharf voneinander zu unterscheiden wünschen, und insbesondere will er die beiden Formen des Quecksilberjodids nicht als Strukturisomere erkennen. Was wissen wir aber von der Bestehensursache der roten und gelben Modifikation? Liegen die Atome im Molekül in beiden Formen in derselben Weise geordnet, und kann die eine Form kein Polymeres der anderen sein? Polymerie wird doch auch beherrscht von einer Art innerlicher Struktur!

Und abgesehen davon, die Behauptung, dass die Existenz zweier Sorten Quecksilberjodide im Dampfe nicht möglich sei, ist gewiss nicht zu verteidigen. In Frankenheims ursprünglicher Auffassung liegt vieles, das mit der gegenwärtigen Anschauungsweise in Übereinstimmung ist.

Die dritte ausgenommen, sind die sechs obengenannten Regeln richtig (die dritte ist nicht richtig, weil sich später gezeigt hat, dass die bei niederer Temperatur stabile Modifikation auch oberhalb des Übergangspunktes bestehen kann). In bezug auf erstgenannte Regel sei

darauf hingewiesen, dass Frankenheims Auffassung über die gasförmige Phase zu beschränkt war, obgleich diese Regel, wie sie da gegeben ist, auch nach der gegenwärtigen Theorie richtig ist. Es lag in der Meinung Frankenheims, zu behaupten, eine Modifikation eines Stoffs bestehe nur aus einer Molekülart und schicke auch nur diese in den Dampf aus, während die andere Modifikation mit ihrem Dampfe gänzlich aus einer anderen Molekülart aufgebaut sei. Frankenheim betrachtete also die Isomeren im allgemeinen von demselben Standpunkt aus als die Strukturisomeren. Die gegenwärtige Auffassung darüber (die Theorie von A. Smits, vgl. S. 450) erkennt in beiden Modifikationen Mischkristalle verschiedener Zusammensetzung, in welchen zwei oder mehrere Molekülarten sich miteinander im Gleichgewicht befinden, und behandelt auch den Dampf als ein Gleichgewichtsgemisch derselben Molekülarten[1]).

Ausgenommen bei der Temperatur des Übergangspunktes, wo derselbe Dampf im Gleichgewicht mit den beiden festen Modifikationen verkehrt, werden die Dampfphasen, welche mit beiden Modifikationen im Gleichgewichte sind, eine verschiedene Zusammensetzung, also bei eventueller Polymerie verschiedene Dichte haben.

Beispiele von allotropen Stoffen in der organischen Chemie wurden am ersten von Jungfleisch[2]) entdeckt am Chlordinitrobenzol 1.2.4 und von Zincke[3]) am Benzophenon.

O. Lehmann[4]), der viele neue Beispiele von allotropen Stoffen auffand, teilte sie ein in wechselseitig ineinander überführbare (enantiotrope, mit Übergangstemperatur) und solche, bei welchen der Übergang nicht umkehrbar ist, sondern nur in einer Richtung unter Wärmeabgabe vor sich gehen kann (monotrope, ohne Übergangstemperatur)[5]). Nicht erst Schaum[6]) und Ostwald[7]), wie Tammann[8]) angibt, sondern Lehmann selber[4]) wies schon darauf hin, dass es vielleicht keinen

---

[1]) Um die Gleichgewichte zwischen verschiedenen Molekülarten eines Stoffs von anderen Gleichgewichten zu unterscheiden, nennt man sie innerliche Gleichgewichte.

[2]) Ann. Chim. Phys. [4] **15**, 239 (1868).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 576 (1871).

[4]) Molekularphysik I, 193 (1888).

[5]) Seine frühere Nomenklatur Polymerie und Metamerie [Zeitschr. f. Krist. I, 97 (1877)] hat er wegen den damit verknüpften Molekularhypothesen im Jahre 1888 umgewandelt in Enantiotropie und Monotropie.

[6]) Lieb. Ann. **300**, 215 (1897).

[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 313 (1897).

[8]) Zur Theorie des Polymorphismus. Göttingen, S. 2.

Unterschied zwischen beiden Klassen gibt, „sondern dass in die zweite Klasse solche Körper gehören, deren Umwandlungstemperatur jenseits des Schmelzpunktes liegt.“ Der Unterschied zwischen Enantiotropie und Monotropie würde dann nur darin bestehen, dass bei enantiotropen Stoffen der Übergangspunkt unter dem Schmelzpunkte, bei monotropen Stoffen oberhalb desselben liegen würde. Dieses ist aber nichts mehr als eine Möglichkeit; der metastabile, nicht realisierbare Übergangspunkt des monotropen Stoffes braucht nicht zu bestehen, mit anderen Worten, es ist nicht nötig, dass die Sublimationskurven der beiden Formen einander schneiden.

Zincke hatte das in zwei Modifikationen vorkommende Dichlorstilben untersucht, wobei folgendes merkwürdiges Verhalten zum Vorschein getreten war: die α-Modifikation zeigte bei schneller Temperaturerhöhung den Schmelzpunkt 192°; wurde sie jedoch einige Zeit flüssig gehalten, so war der Schmelzpunkt bis zu 160° gesunken. Nach Untersuchungen von Lehmann hat die β-Modifikation einen Schmelzpunkt 93°, jedoch sinkt beim flüssighalten erst der Schmelzpunkt, um später wieder bis 160° zu steigen. Aus der also erhaltenen Schmelze kristallisiert bei Abkühlung nicht die β-, sondern die α-Modifikation.

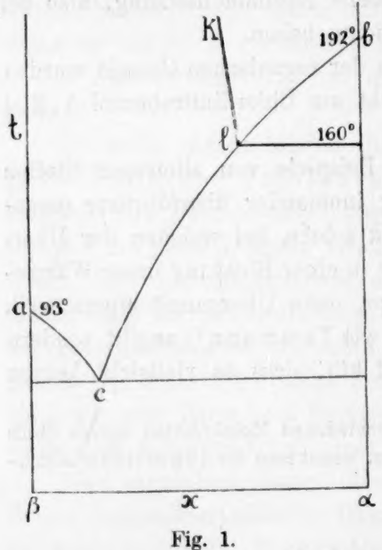


Fig. 1.

Dieses Verhalten wurde von Bancroft[1]) und Bakhuis Roozeboom[2]) durch die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen zwei Molekülarten im flüssigen Zustande erklärt. Ein Stoff wie Dichlorstilben soll nach dieser Betrachtungsweise aufgefasst werden als ein System zweier Komponenten, welche jedoch im flüssigen Zustande ineinander übergehen können, bis ein von der Temperatur abhängiges Gleichgewicht erreicht ist. Einem derartigen System wurde der Name pseudobinäres System gegeben. Fig. 1 stellt den $(TX)_P$-Durchschnitt eines solchen Systems dar. Hier sind ac und bc die Schmelzkurven des binären Systems, während die Linie kl das mit der Temperatur variable Gleichgewicht in der Flüssigkeit dar-

[1]) Journ. Phys. Chem. 2, 143 (1898).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 28, 289 (1899).

stellt. Wo diese Linie eine der Schmelzkurven schneidet (in *l*), liegt der Erstarrungspunkt der sich im innerlichen Gleichgewichte befindenden Flüssigkeit. Von Bakhuis Roozeboom wurde dieser der natürliche Schmelzpunkt genannt. Ich werde den später von A. Smits eingeführten Namen „unärer Schmelzpunkt" benutzen.

Das Verhalten der zwei Dichlorstilbene wird durch diese pseudobinäre Auffassung klar. Ist die α-Modifikation bei 192° geschmolzen, so wird sich in der Flüssigkeit das innerliche Gleichgewicht einstellen, weil die α-Moleküle teils in β-Moleküle übergehen, bis die Zusammensetzung eines Punktes der Kurve *kl* erreicht ist. Wird dann diese Flüssigkeit so langsam abgekühlt, dass das innerliche Gleichgewicht sich einzustellen imstande ist, so wird der unäre Erstarrungspunkt *l* (bei 160°) erreicht werden.

Ist die β-Modifikation bei 93° geschmolzen, so wird durch die Gleichgewichtseinstellung in der Flüssigkeit, wobei β-Moleküle in α-Moleküle übergehen, der Erstarrungspunkt erst sinken, der Kurve *ac* entlang, dann wieder steigen bis *l*.

Auf diese Untersuchungen der Dichlorstilbene sind andere gefolgt, welche eine gleichartige Erklärung fanden (Carveth: Acetaldoxim[1]); Soch: Benzilorthokarbonsäure[2]); Cameron[3]) und Schoevers[4]): Benzaldoxim; Hollmann[5]) und de Leeuw[6]): Acetaldehyd).

Nicht nur das Verhalten beim Schmelzen, sondern die Änderung mehrerer physischer Konstanten können auf eine Gleichgewichtseinstellung in der Flüssigkeit hindeuten. Eine Dissociation der Moleküle bei Essigsäure und Alkohol folgt aus Ramsays Bestimmungen der Oberflächenspannung und Verdampfungswärme[7]). Am deutlichsten tritt diese Association hervor aus dem bei Essigsäure gefundenen Maximum in der Verdampfungswärme bei steigender Temperatur.

Beispiele von associierten Molekülen in Gasform gibt es viele. Hier liefert die Dampfdichte ein leichtes Mittel zur Erkennung. Auch aus dem von Ramsay aufgefundenen nicht sofort Konstantwerden des Druckes beim Verflüssigen einiger Gase, verursacht durch eine nicht hinreichend schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen komplexen und Einzelmolekülen ergibt sich das Vorkommen associierter Moleküle. In

[1]) Journ. Phys. Chem. **2**, 159—167.
[2]) Journ. Phys. Chem. **2**, 364—370.
[3]) Journ. Phys. Chem. **2**, 409—416.
[4]) Inaugural-Dissertation Amsterdam 1907.
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 129—159 (1903).
[6]) Inaugural-Dissertation Amsterdam 1910.
[7]) Bakhuis Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte I, S. 49—52.

einer Abhandlung des Jahres 1909[1]) versucht Drucker die Abweichungen des Boyleschen Gesetzes bei allen Gasen und Flüssigkeiten durch die Annahme associierter Moleküle zu erklären. Es sei dahin gestellt, ob diese Behauptung richtig ist. Ich will nur auf die genannte Abhandlung hindeuten, weil Drucker es für möglich und wahrscheinlich hält, dass in jedem Gas und in jeder Flüssigkeit verschiedene Molekülarten nebeneinander bestehen.

Die Gleichgewichtseinstellung bei tautomeren Stoffen, welche sich öfters durch physikalische und chemische Methoden nachweisen lässt, liefert gleichfalls viele Beispiele von Molekularallotropie, welche Veranlassung gibt zur Phasenallotropie. Die Beziehung zwischen diesen beiden Begriffen wird durch folgendes deutlich werden.

Im Jahre 1910[2]) veröffentlichte A. Smits seine Theorie zur Erklärung der Erscheinung Allotropie, nach welcher sowohl Enantiotropie wie Monotropie ungezwungen von einem Gesichtspunkte aus erklärt werden konnten. Diese Theorie stützt sich nur auf eine Hypothese, nämlich dass Allotropie immer verursacht wird durch die Existenz zweier oder mehrerer Molekülarten, welche in jeder Phase existieren und sich miteinander im Gleichgewicht befinden können. Der Unterschied zwischen diesen Phasen wird durch die Lage des innerlichen Gleichgewichtes bedingt, welche sehr verschieden sein kann und gleichfalls mit einem Unterschiede in Kristallform verknüpft ist. Die Art der Isomerie dieser Moleküle kann gänzlich ausser Betracht bleiben: die Theorie behält ihre Gültigkeit für jede Isomerieart, während natürlich bei der Betrachtung der verschiedenen Stoffe ihre speziellen Eigenschaften berücksichtigt werden müssen. Eine jede Phase ist also nach der Theorie von Smits ein Gemisch, welches sich vollkommen unär verhalten kann. Ein Stoff, welcher in allotropen Modifikationen vorkommt, wird also durch ein pseudobinäres, -ternäres usw. System vorgestellt, von welchem die Pseudokomponenten durch die verschiedenen Molekülarten gebildet werden.

Fig. 2 stellt die $(TX)_P$-Vorstellung eines solchen pseudobinären Systems mit einem Eutektikum dar; *ad* und *be* sind die mit den Flüssigkeiten der Kurven *ac* und *bc* koexistierenden Mischkristallphasen, während unterhalb der Temperatur des Eutektikums die festen Phasen dS_1' und eS_2' koexistieren. In der flüssigen Phase wird der mit der Temperatur wechselnde Gleichgewichtszustand durch Punkte der Linie

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 616 (1909).

[2]) Chem. Weekblad **7**, 79, 155 (1911); Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 421 (1911).

kl_2 angedeutet. Der Schnittpunkt mit einer der Schmelzkurven (l_2) ist die unäre Erstarrungstemperatur. Hier kristallisiert die Mischkristallphase S_2 aus. Bei niederer Temperatur verschiebt sich das innerliche Gleichgewicht dieser Mischkristallphase der Linie S_2q entlang. Die unäre Flüssigkeitskurve kl_2 ist im metastabilen Gebiete fortzusetzen: l_2l_1, und wird dann die zweite Schmelzkurve in l_1 schneiden, wo die Mischkristallphase S_1 kristallisiert. Bei niederer Temperatur ändert sich die Zusammensetzung dieser Phase nach S_1n. Nun besteht die Möglichkeit, dass die innerliche Gleichgewichtskurve S_2q die Mischkristallkurve eS_2' des binären Systems schneidet. Geschieht dieses bei einer

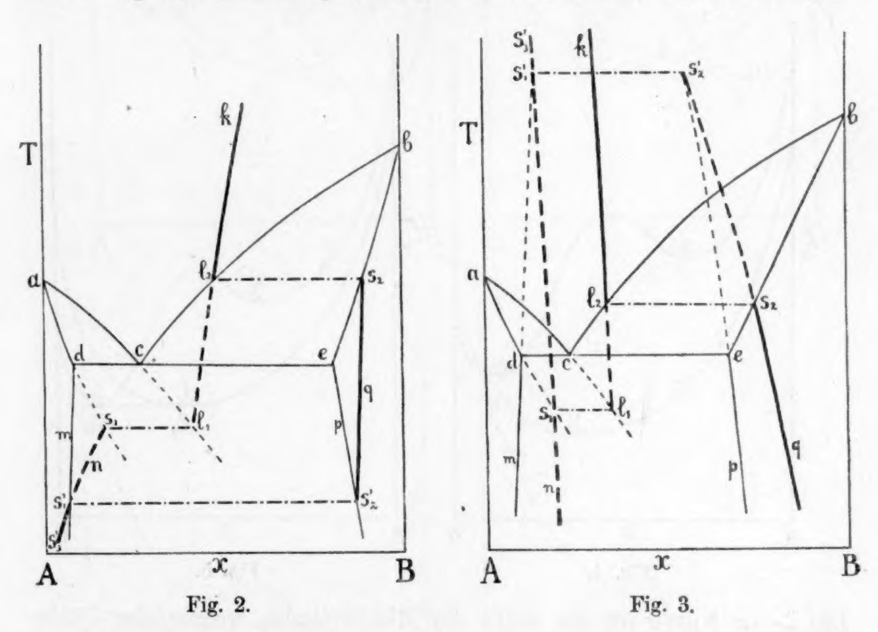


Fig. 2. Fig. 3.

Temperatur unterhalb des Eutektikums, so bedeutet der Schnittpunkt S_2', dass diese sich im innerlichen Gleichgewichte befindende Phase S_2' im heterogenen Gleichgewichte ist mit S_1', woraus hervorgeht, dass auch letztere in innerlichem Gleichgewichte sein muss. Bei Wärmeentziehung wird S_2' sich in S_1' umwandeln; bei weiterer Abkühlung bleibt nur die Mischkristallphase der Kurve $S_1'S_3'$ entlang als stabil bestehen. $S_1'S_3'$ ist natürlich die Fortsetzung von S_1n. Die Temperatur von $S_2'S_1'$ ist die Übergangstemperatur. Wir haben hier also enantiotrope Formen.

Schneiden die Kurven S_2q und eS_2' einander nicht, so bleibt dieser Übergangspunkt aus: die Formen sind dann monotrop. Die Mög-

lichkeit bleibt bestehen, dass in diesem Falle doch noch eine Schneidung im metastabilen Gebiete stattfindet. Dieses hat dann nach Fig. 3 einen metastabilen Übergangspunkt zur Folge, wo die festen Phasen S_2' und S_1' miteinander im Gleichgewichte sind. Der Verlauf der Kurven ist aus der Figur ersichtlich. Über den Namen Monotropie vgl. S. 463.

Die Reihenfolge der Stabilitäten ist von A. Smits auseinandergesetzt mit Hilfe des Prinzips von Gibbs, nach welchem sich ein System von Stoffen bei konstanter Temperatur und Druck so ordnet, dass das thermodynamische Potential ein Minimum ist. Diese Betrachtungsweise wird für den Fall von Enantiotropie (Fig. 2) angewendet.

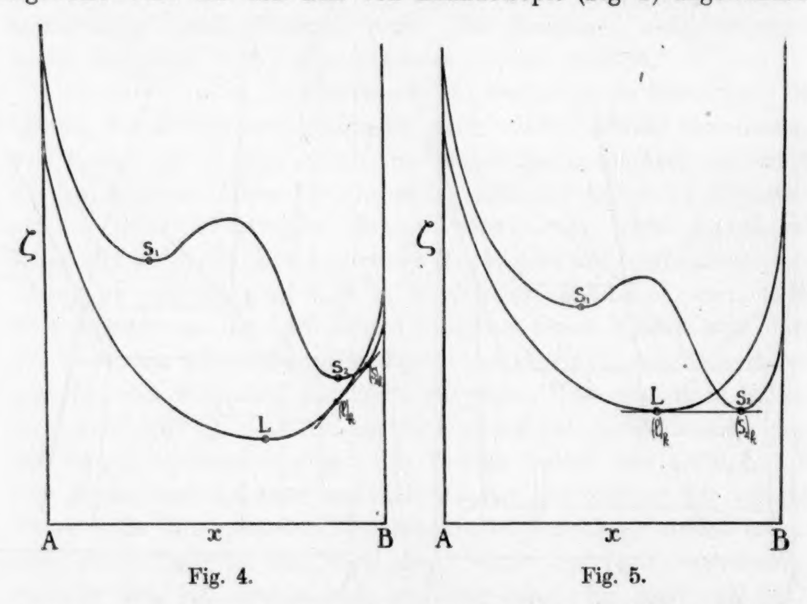


Fig. 4. Fig. 5.

Die $\zeta - x$-Kurve für die Reihe der Mischkristalle, welche eine Lücke zeigt, hat die Gestalt der oberen Kurve in Fig. 4. Der erst von Smits in dieser Kurve gezeichnete Kamm soll nach ihm nicht als allgemein angenommen werden, weil er einen kontinuierlichen Übergang im labilen Gebiete zwischen zwei Mischkristallen mit verschiedener Kristallform andeutet. Er hält es für besser, die Kontinuität als bei teils mischbaren Flüssigkeiten anzunehmen; doch ist es möglich, dass die Kontinuität oft nicht besteht, dass also die beiden Hälften der ζx-Kurve, welche die Mischkristalle von verschiedener Kristallform andeuten, unabhängig voneinander sich von der einen Achse zur anderen fortsetzen. In diesem Falle würden die Pseudokomponenten isodimorph sein. Diese Isodimorphie wird aber im allgemeinen labil, also nicht realisierbar

sein. Die ζ-Kurve der Flüssigkeit hat die Gestalt der unteren Kurve von Fig. 4.

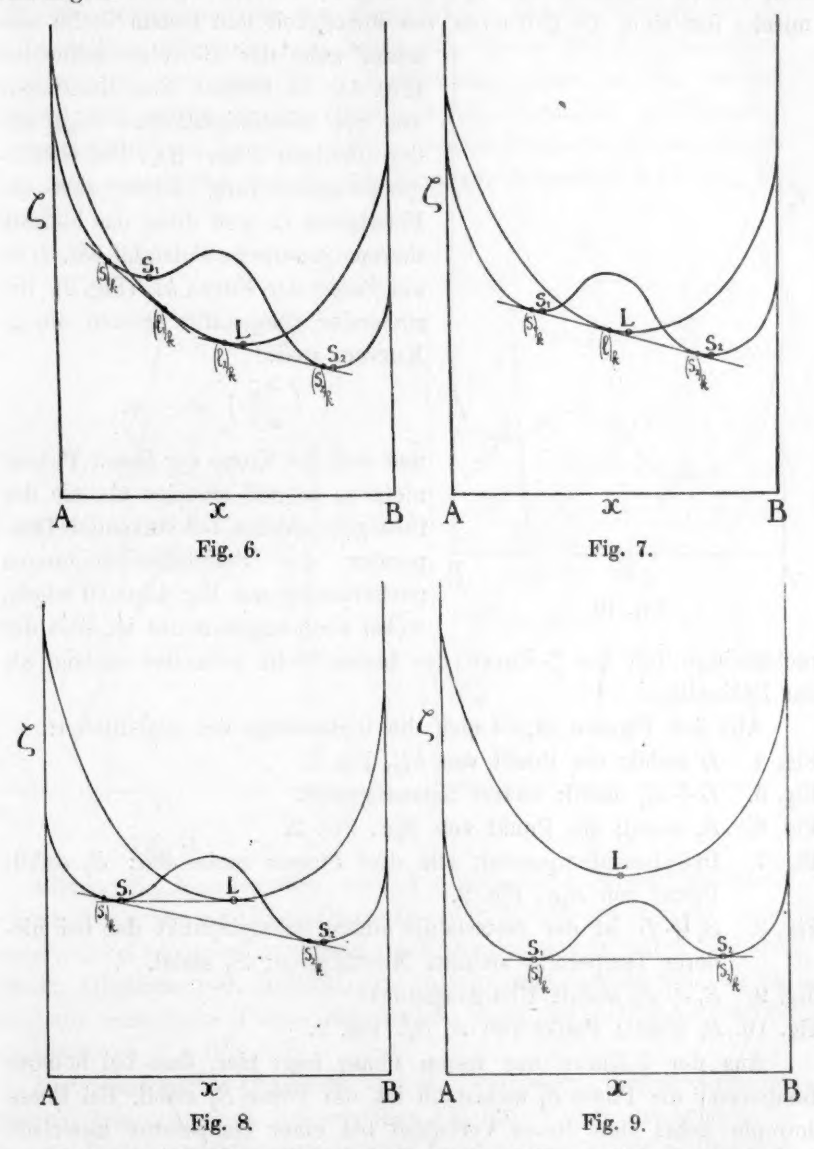


Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

Ist eine Transformation zwischen A und B möglich, so wird diese stattfinden, bis die Zusammensetzung mit der des Minimums in der $\zeta - x$-Kurve übereinstimmt. Die ζ-Kurve des festen Stoffs zeigt zwei Minima, die Flüssigkeitskurve nur eins.

Bei einer Temperatur zwischen dem Schmelzpunkte von B und dem unären Schmelzpunkte l_2 (vgl. Fig. 2) werden, weil B-reiche Gemische fest sind, die ζ-Kurven von Flüssigkeit und festem Stoffe einander nahe der B-Achse schneiden (Fig. 4). Es besteht eine Koexistenz von der Mischkristallphase $(S_2)_k$ mit der flüssigen Phase $(l)_k$. Bei Gleichgewichtseinstellung bildet sich die Flüssigkeit L, weil diese das kleinste thermodynamische Potential hat. L ist ein Punkt der Kurve kl_2 (Fig. 2). Bei sinkender Temperatur steigen die ζ-Kurven, weil:

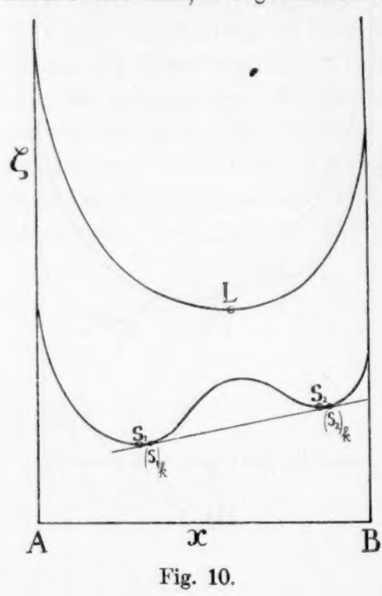


Fig. 10.

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_p = -\eta;$$

und weil die Kurve der festen Phasen nicht so schnell ansteigt als die der flüssigen, werden bei sinkender Temperatur die Stabilitätsbedingungen nacheinander aus Fig. 4 bis 10 folgen, wobei noch angenommen ist, dass der rechtsseitige Teil der ζ-Kurve des festen Stoffs schneller ansteigt als der linksseitige.

Aus den Figuren ergibt sich die Reihenfolge der Stabilitäten:

Fig. 4. L stabil: ein Punkt von kl_2, Fig. 2.

Fig. 5. $L + S_2$ stabil: unärer Schmelzpunkt.

Fig. 6. S_2 stabil: ein Punkt von S_2q, Fig. 2.

Fig. 7. Dreiphasentemperatur, alle drei Phasen metastabil; S_2 stabil: Punkt von S_2q, Fig. 2.

Fig. 8. $S_1 + L$ ist der metastabile unäre Schmelzpunkt der bei niederer Temperatur stabilen Modifikation; S_2 stabil.

Fig. 9. $S_1 + S_2$ stabil: Übergangspunkt.

Fig. 10. S_1 stabil: Punkt von $S_1' S_3'$, Fig. 2.

Aus der ζ-Kurve der festen Phase folgt hier, dass bei höherer Temperatur die Phase S_1 metastabil ist, die Phase S_2 stabil. Bei Enantiotropie kehrt sich dieses Verhalten bei einer Temperatur unterhalb des stabilen unären Schmelzpunktes um, weil S_2 schneller ansteigt als S_1.

Für monotrope Stoffe ist die Reihenfolge der Stabilitäten auf gleiche Weise aus dem thermodynamischen Potential abzuleiten.

Ist eine der Molekülarten ein Polymeres der anderen, so wird das Dreiphasengleichgewicht im binären System bei einer Temperatur zwischen den Schmelzpunkten der Komponenten liegen. Würden wir ja ein Eutektikum annehmen, so liesse sich daraus folgern, dass neben der Flüssigkeit eine feste Phase koexistieren könnte, welche weniger associiert sein würde als die Flüssigkeit, ein Verhalten, welches sehr unwahrscheinlich ist. In diesem Falle werden Enantiotropie und Monotropie ganz analog den vorigen Betrachtungen dargestellt durch Fig. 11 und 12.

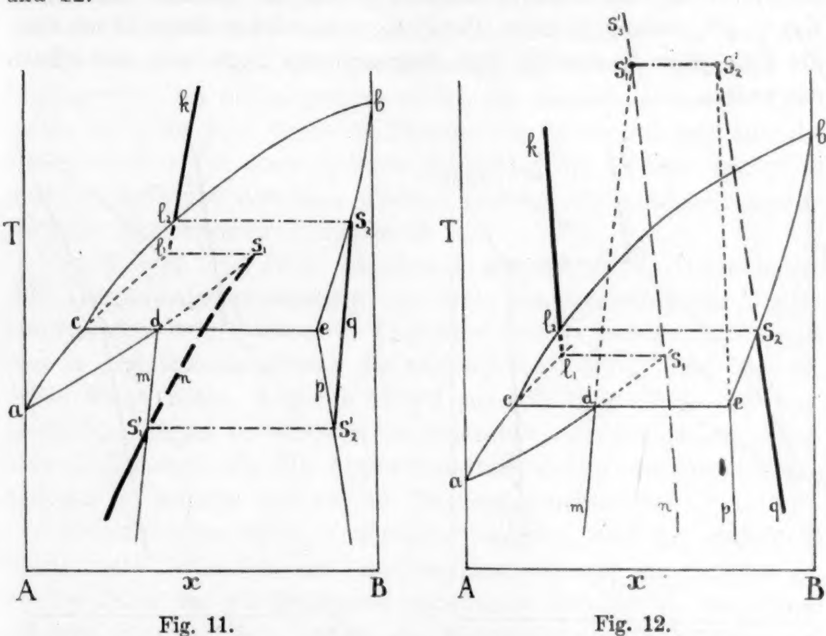


Fig. 11. Fig. 12.

Bilden die Komponenten eine kontinuierliche Mischkristallreihe, so besteht nur homogene Allotropie oder Molekularallotropie, wenn wenigstens bei niederer Temperatur keine Entmischung im festen Zustande eintritt. Obgleich zwei Molekülarten angenommen werden müssen, besteht nur eine feste Phase, angedeutet durch die innerliche Gleichgewichtskurve S_2q (Fig. 13).

Der pseudobinäre Charakter lässt sich besonders gut beim schnellen Arbeiten erkennen, z. B. bei schneller Abkühlung oder Erwärmung, so dass die Gleichgewichtseinstellung der Temperaturänderung nicht folgen kann, was sich bei der Untersuchung verschiedener physischer Eigenschaften zeigen kann.

Sei in Fig. 14 *bc* eine Schmelzkurve, *be* eine Mischkristallkurve

des binären Systems, kl_2 und S_2q die innerlichen Gleichgewichtskurven in der flüssigen und festen Phase. Kühlen wir nun die Flüssigkeit p schnell ab, so wird sich das innerliche Gleichgewicht in der Flüssigkeit nicht so schnell ändern, dass die Zusammensetzung der Kurve pl_2 folgen kann. Während der Abkühlung wird die Zusammensetzung durch Punkte einer Linie pl_3 angegeben. In l_3 wird die feste Phase S_3 auskristallisiert. Wir finden bei dieser Arbeitsmethode einen Erstarrungspunkt oberhalb des unären.

Wird die feste Phase q schnell erwärmt, so kommen wir an der Kurve qS_4 entlang in einen Punkt S_4, aus welcher festen Phase dann die Flüssigkeit l_4 entsteht. Der Schmelzpunkt liegt dann unterhalb des unären.

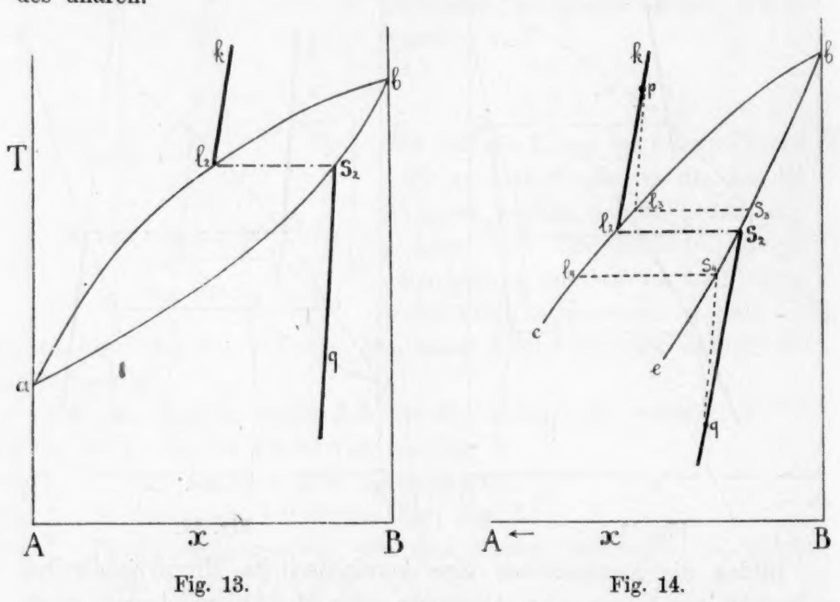


Fig. 13. Fig. 14.

Würden die Gleichgewichtskurven kl_2 und S_2q bei höherer Temperatur nach links gehen, so würden wir gerade das umgekehrte Verhalten finden, bei schneller Abkühlung einen niedrigeren Erstarrungspunkt, bei schneller Erwärmung einen höheren Schmelzpunkt.

In ganz analoger Weise ist auch der Übergangspunkt von der Arbeitsmethode abhängig.

In der Tat wird dieses Verhalten bei verschiedenen Stoffen bestätigt gefunden.

1. Ein sehr interessantes Verhalten wurde bei dem in zwei Modifikationen vorkommenden Quecksilberjodid beobachtet. Dieser Stoff,

welcher in bezug auf obenstehende Theorie von A. Smits und S. C. Bokhorst[1]) untersucht wurde, hat bei langsamer Temperaturänderung einen Übergangspunkt bei 127°. Bei schneller Abkühlung von 205° oder 230° an wurde der Übergangspunkt bei einer höheren Temperatur gefunden (bis 145°!). Über das Entmischungsgebiet, welches hier auftreten muss, sei auf die Abhandlung verwiesen.

2. Beim Schwefel hat Kruyt[2]) gefunden, dass der unäre Schmelzpunkt der rhombischen Modifikation bei 110·6° liegt, während reiner rhombischer Schwefel bei 112·8° schmilzt. Wurde aber der rhombische Schwefel einige Zeit bei 90° gehalten, bis das Gleichgewicht sich eingestellt hatte, so zeigte sich der Schmelzpunkt 110·9°; hatte sich das Gleichgewicht bei 65° eingestellt, so lag der Schmelzpunkt bei 111·4°. Dieses Verhalten wird durch die Theorie von Smits auf sehr einfache Weise erklärt[3]). Bei einer ternären Auffassung des Systems Schwefel[4]) wird die Erklärung eine ganz analoge, obgleich die Anschauungsweise natürlich einigermassen komplizierter wird.

Auch Selen und Tellur bestehen aus verschiedenen Molekülarten. Aus Dampfdichtebestimmungen von Selen bei verschiedenen Temperaturen (400—900°) leiten G. Preuner und J. Brockmöller[5]) ab, dass in dampfförmigem Selen das Gleichgewicht $Se_6 \rightleftarrows 3\,Se_2$ herrscht. Schon Marc leitete im Jahre 1903[6]) aus dem Einfluss von der Vorgeschichte auf die Leitfähigkeit des Selens ab, dass die graukristallinische Modifikation ein Gleichgewichtszustand zweier allotroper Modifikationen ist, welcher sich mit der Temperatur verschiebt.

Ernst Cohen und J. F. Kröner[7]) zeigten, dass das spezifische Gewicht von Tellur von der Vorbehandlung abhängig ist. Langsam gekühltes Tellur hat ein geringeres spezifisches Gewicht als das schnell gekühlte Präparat. Sie fanden also gleichfalls eine Bestätigung der Theorie der Allotropie. Auch hat nach Untersuchungen von E. Cohen und seinen Mitarbeitern die Vorgeschichte Einfluss auf das spezifische Gewicht verschiedener Metalle.

---

[1]) A. Smits, Een nieuwe theorie van het verschijnsel allotropie. Kon. Akad. v. Wet. 11. Apr. 1910.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 513 (1908).

[3]) Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam, 11. Apr. 1910.

[4]) A. Smits, De toepassing van de nieuwe theorie der allotropie op het stelsel zwavel. Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam, 13. Okt. 1911.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 139 (1913).

[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **37**, 459 (1903); **40**, 393 (1906); **50**, 446 (1906); **53**, 298 (1907); Monografie 1907.

[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 587—611 (1913).

3. Der gelbe Phosphor hat einen unären Schmelzpunkt von 44°. Durch schnelle Abkühlung wurde aber von A. Smits und H. L. de Leeuw gefunden, dass, wenn über 44° geimpft wurde, die Temperatur während der Kristallisation bis 46° anstieg. Durch schnelle Abkühlung wird also eine höhere Erstarrungstemperatur gefunden[1]).

4. Bei schneller Abkühlung von geschmolzenem rotem Phosphor bildet sich ein fester Stoff, der fast 30° unterhalb des unären Schmelzpunktes flüssig wird[2]).

5. Beim Zinn[3]) wurde dasselbe gefunden wie beim gelben Phosphor, obgleich nicht so stark ausgeprägt, was durch die hohe Temperatur des Schmelzpunktes (231·8°) auch leicht erklärlich ist; eine Gleichgewichtseinstellung findet hier viel schneller statt.

6. Auch Eis zeigte bei schnellem Erwärmen ein Schmelztrajekt, verhält sich also auch binär[3]).

7. Flüssiges Cyan hat, schnell gekühlt, einen Erstarrungspunkt bedeutend oberhalb des unären (vgl. die nachfolgende Abhandlung über die Allotropie des Cyans).

8. Aus einer Untersuchung des Tristearins und des Trilaurins von A. Smits und S. C. Bokhorst folgt, dass auch bei diesen Stoffen die festen Phasen innerliche Gleichgewichte darstellen[4]).

9. Quecksilber, das nur in einer Modifikation bekannt ist, und wovon die einatomigen Moleküle einen pseudobinären Charakter sehr unwahrscheinlich machen, konnte von A. Smits und H. L. de Leeuw[1])[3]) nicht so „misshandelt" werden (durch schnelle Abkühlung und Erwärmung), dass das Verhalten sich auch nur einigermassen vom unären unterschied.

10. Der Umwandlungspunkt des Cristoballits erfährt [nach Fenner[5])] nach vorhergehender Erhitzung auf 1500° eine Erhöhung von ± 50°.

11. Carl Benedicks[6]) folgerte aus der Änderung des Volumens

---

[1]) A. Smits u. H. L. de Leeuw, Bevestigingen van de nieuwe theorie van het verschijnsel allotropie I. Kon. Acad. v. Wet. 11. Jan. 1911; A. Smits u. S. C. Bokhorst, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 615 (1914).

[2]) Meine Inauguraldissertation, S. 84.

[3]) A. Smits u. H. L. de Leeuw, Bevestigingen etc. II. Kon. Acad. v. Wet. 8. Mai 1912.

[4]) Over het verschijnsel van dubbele smelting bij vetten. Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam, 8. Nov. 1912; Inauguraldiss. S. C. Bokhorst, Amsterdam 1915.

[5]) Amer. Journ. of Science **36**, 331 (1913); Zeitschr. f. anorg. Chemie **85**, 133 (1914).

[6]) On Allotropy in general and that of Iron in particular; Journ. of the Iron and Steel Inst. 1912, 247.

mit der Temperatur beim Silberjodid, dass die unterhalb 140° stabile Modifikation aus Mischkristallen besteht, wovon das Gleichgewicht sich mit der Temperatur verschiebt. Das Volumen erreicht nämlich zwischen 0 und 60° ein Maximum.

12. Aus der von Charpy und Grenet bestimmten Dilatationskurve des Eisens, nach welcher ein Maximum im Volumen besteht, bevor der Übergangspunkt 890° erreicht ist, folgt nach Benedicks[1]) gleichfalls, dass die unterhalb 890° stabile Modifikation aus Mischkristallen besteht.

13. Ernst Jänecke[2]) erklärt die von ihm mit seinem elektrisch heizbaren Druckapparat beobachteten Intervalle bei der Umwandlung der Modifikationen verschiedener Metalle (Zinn, Zink, Wismut, Kadmium, Kupfer, Silber, Blei, Antimon) ineinander mittels der Smitsschen Theorie der Allotropie.

In der genannten Abhandlung fängt Benedicks mit einer Besprechung über den allgemeinen Verlauf einer Temperaturfunktion für allotrope Stoffe an. Wenn eine solche Funktion in der Nähe des Übergangspunktes eine starke Änderung in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur aufweist, eine Änderung, welche in derselben Richtung stattfindet, in welche beim Übergangspunkte selbst die Funktion sich diskontinuell ändert, so zeigt dieses nach Benedicks eine schon vor dem Übergangspunkte stattfindende Änderung im festen Zustande an. In der festen Phase bildet sich schon die zweite Modifikation, welche jenseits des Übergangspunktes stabil ist[3]). Es bestehen also Mischkristalle. Besteht aber eine solche starke Änderung der Temperaturfunktion nicht in der Nähe des Übergangspunktes, so schliesst Benedicks auf eine nicht — oder äusserst — geringe Mischbarkeit im festen Zustande. Diese letzte Schlussfolgerung ist aber nicht richtig. In einem solchen Falle haben wir es nur mit Mischkristallen zu tun, deren Zusammensetzung sich regelmässig, viel oder wenig, mit der Temperatur ändert, bis der Übergangspunkt erreicht ist[4]).

Als Benedicks seine Abhandlung schrieb, war die schon zwei

---

[1]) Loc. cit. S. 264.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 313—339 (1915).

[3]) Nach der Theorie von Smits ist diese Ausdrucksweise nicht vollkommen richtig: Nach Benedicks verhalten sich nämlich die Modifikationen wie Komponente und die Mischkristalle sind binär. Nach Smits aber können nicht die Modifikationen sich gegenseitig lösen, sondern die Molekülarten; jede Modifikation ist in sich schon ein Mischkristall, verhält sich aber unär.

[4]) Vgl. Smits u. Bokhorst, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 612 (1914).

Jahre früher von A. Smits veröffentlichte Theorie ihm noch nicht unter die Augen gekommen. Darauf aufmerksam gemacht, schrieb er unter „Correspondence“[1]) u. a. folgendes: „As the allotropy view to which he (Benedicks) was led, was to a great extent contrary to generally accepted chemical views, he was originally rather anxious respecting possible objections. That, however, was no longer the case, since due attention had been paid to Professor Smits' important theory of allotropy. According to that theory, which had been worked out very carefully, and strengthened with the meighty evidence of new experimental facts, which could not be accounted for on the old allotropy views, the existence of allotropy in a given substance was a proof that at least two different kinds of molecules existed, and not merily existed, but coexisted in equilibrium in every phase of the substance-gaseous, liquid, solid . . . etc.“

E. Heyn macht in seinem „Bericht über die Fortschritte der Metallographie seit Beginn des Jahres 1909 bis zum Ende des Jahres 1911, S. 10[2]) auf die Bedeutung aufmerksam, welche die Theorie von A. Smits für die Erklärung der Erscheinung Allotropie hat. Er zeigt, dass z. B. beim Eisen durch die Annahme von zwei oder mehreren Molekülarten — unabhängig davon, ob das Bestehen dieser Molekülarten der Polymerie, Isomerie oder dem Auftreten noch gröberer Teilchen „Kristallmolekülen“ zu verdanken ist — der Haltepunkt Ar_2 nicht die Abscheidung einer neuen Phase bedeuten soll (beim Abkühlen α-Eisen aus β-Eisen), sondern ebenso gut eine kontinuierliche, doch starke Gleichgewichtsänderung in der homogen bleibenden Phase vorstellen kann. Die schnelle Änderung der magnetischen Eigenschaften bei dieser Temperatur wird dadurch ebenso gut erklärt.

In Zusammenhang mit dieser Theorie äussert Heyn noch einige Betrachtungen über das System Eisen-Kohlenstoff und gibt eine mögliche Erklärung für die Entstehungsweise von Martensit, Austenit usw. Für eine detaillierte Beschreibung lese man genannte Abhandlung.

Auch soll noch darauf hingewiesen werden, dass das Gesetz der Umwandlungsstufen von Ostwald ungezwungen erklärt wird bei Anwendung der Grundsätze der neuen Theorie der Allotropie[3]).

In Zusammenhang mit dieser Theorie soll noch auf die Inaugural-

---

[1]) Loc. cit. S. 283.

[2]) Internationaler Verband für die Materialprüfungen der Technik. VI. Kongress, New-York 1912.

[3]) A. Smits, „Das Gesetz der Umwandlungsstufen“ in het licht van de theorie der allotropie; Kon. Acad. v. Wet, Amsterdam, 16. Jan. 1912.

dissertation von E. A. F. Schoevers[1]) hingewiesen werden. Dieser betrachtete das pseudobinäre System ohne Mischkristalle und konnte doch schon aus der Zusammensetzung der Dampfphasen auf die Lage des Übergangspunktes schliessen.

In Fig. 15 sind $O_A C$, $O_A F$, $O_A E$ und $O_B D$, $O_B E$, $O_B F$ die zwei Dreiphasenstreifen Fest + Dampf + Flüssigkeit des binären Systems. STT_A und $S'T'T_A'$ sind die Kurven des innerlichen Gleichgewichtes in Flüssigkeit und Dampf, $T'O$ die des im innerlichen Gleichgewichte sich befindenden Dampfes, welcher mit der festen Phase qB koexistiert. Die Dampfphasen der Kurve FO koexistieren mit den festen Phasen CA und DB. Wo $T'O$ und FO einander schneiden, liegt die niedrigste Temperatur, bei welcher der im innerlichen Gleichgewicht sich befindende Dampf mit der festen β-Modifikation koexistiert. Die Temperatur dieses Punktes O ist der Übergangspunkt.

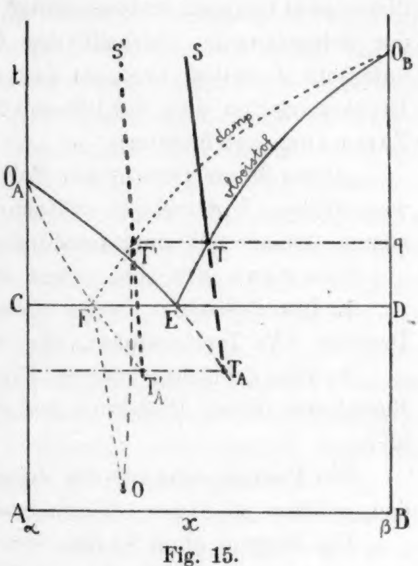


Fig. 15.

Dieses kann natürlich keineswegs die Bedeutung einer Erklärung vom Auftreten des Übergangspunktes haben, denn das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen kann nie abhängig von der Art der Dampfphase sein, welche damit koexistiert, denn auch ohne Dampf verhalten sich die festen Phasen ganz ähnlich. Es deutet nur darauf hin, dass, wenn ein Übergangspunkt besteht, die Dampfkurven FO und $T'O$ bei dieser Temperatur einander schneiden. Zwar hat auch Schoevers darauf hingewiesen, dass die festen Phasen des binären Systems bisweilen Mischkristalle sein können, so dass auch der unär aus der Schmelze gebildete feste Stoff ein Mischkristall sein kann, aber er hat dieses Verhalten nicht als das allgemeine aufgefasst, sondern als ein spezielles und hat auch die Schlussfolgerungen daraus nicht zu ziehen gewusst.

Es ist sehr leicht, in der pseudobinären Figur mit Mischkristallen (z. B. Fig. 2) auch die Dampfkurven einzuzeichnen. Der Punkt O der Fig. 15 soll dann auf der Linie $S_1' S_2'$ der Fig. 2 liegen.

[1]) Tautomerieverschijnselen bij phasenevenwichten der benzaldoximen en hunne zoutznurverbindingen, Amsterdam 1907.

Die von O. Lehmann gegebene Einteilung in enantiotrope und monotrope Stoffe ist nach G. Tammann[1]) nicht rationell. Nach Schaum und Ostwald (und Lehmann selbst) besteht der Unterschied dieser zwei Gruppen wahrscheinlich darin, dass bei enantiotropen Stoffen der Schmelzpunkt oberhalb des Übergangspunktes, bei monotropen unterhalb desselben liegt, so dass zwei Formen, welche bei niederem Druck monotrop sind, bei höheren Drucken enantiotrop werden können. Tammann sagt hiervon:

„Diese ältere Theorie des Polymorphismus konstatiert also keinen wesentlichen Unterschied zwischen den verschiedenen Formen und kommt deshalb mit einer erweiterten Erfahrung in Konflikt".

Tammann gibt eine andere Einteilung:

1. Die ζ-Flächen zweier Formen schneiden einander nicht bei Drucken und Temperaturen, für welche die Formen realisierbar sind.

2. Die ζ-Flächen zweier Formen schneiden einander in einer Raumkurve, deren Projektion auf der PT-Ebene ihre Übergangskurve bildet.

Die Formen eines Stoffs, deren ζ-Flächen einander nicht schneiden, gehören zu einer „thermodynamischen Kristallgruppe".

Die Formen eines Stoffes, deren ζ-Flächen einander wohl schneiden, gehören zu verschiedenen thermodynamischen Kristallgruppen.

Erfahrungsgemäss können ausserdem aus normalen Flüssigkeiten nur solche Formen kristallisieren, wofür keine Übergangskurve nachweisbar ist, während meistens die aus associierten Flüssigkeiten kristallisierenden Formen eine Übergangskurve besitzen, so dass also aus normalen Flüssigkeiten sich immer die Glieder einer thermodynamischen Gruppe bilden, während aus associierten Flüssigkeiten die Glieder von zwei oder mehreren thermodynamischen Gruppen kristallisieren können.

Atomistisch würde dieses nach ihm bedeuten, dass die Formen, welche aus einer normalen Flüssigkeit entstehen, immer aus derselben Molekülart aufgebaut sind, welche sich in den verschiedenen Formen in verschiedene Raumgitter fügt, während die Formen, welche zu verschiedenen Gruppen gehören, aus verschiedenen Molekülarten bestehen.

Diese Einteilung Tammanns ist nötigenfalls zu akzeptieren, aber wo er sie der Einteilung in enantiotrope und monotrope Stoffe gegenüberstellt, und wo er davon spricht als über „die ältere Theorie", da

[1]) Zur Thermodynamik der Gleichgewichte in Einstoffsystemen. II: der Polymorphismus. Nachr. d. Kön. Ges. d. Wiss. Göttingen, 1911. Zur Theorie des Polymorphismus, ebenda 1912.

schätzt er seine Theorie viel zu hoch. Sie stimmt nämlich völlig mit der älteren Theorie überein und hat diese nur in ein thermodynamisches Kleid gehüllt.

Bei einer engen Auffassung des Begriffs Enantiotropie, wenn wir nämlich darunter nur die gegenseitige Überführbarkeit zweier Formen in Koexistenz mit dem Dampfe zu verstehen wünschen, besteht wirklich ein geringer Unterschied zwischen beiden Einteilungen. Diese beschränkende Bedingung soll aber dem Begriffe Enantiotropie nicht auferlegt werden. Dass verschiedene Chemiker und Physiker bei monotropen Stoffen einen möglichen Übergangspunkt oberhalb des Schmelzpunktes annehmen, ändert nichts am ursprünglichen Begriffe Monotropie, nach welchem ein gegenseitiger Übergang der Formen nicht besteht. Zeigt sich später bei einem Stoffe, der immer als monotrop betrachtet wurde, dass die Formen z. B. bei einem höheren Druck wohl ineinander übergehen können, so müssen die Modifikationen als enantiotrop betrachtet werden. Nur aus Mangel an experimentellen Tatsachen waren die Formen bis jetzt bei einer verkehrten Gruppe eingeteilt, aber deshalb liegt noch kein Grund vor, die Einteilung selbst für falsch anzusehen.

Beispiele solcher Stoffe sind von Tammann beim Kohlendioxyd, Trimethylkarbinol und Eis gefunden worden. Beschränken wir uns auf die Betrachtung der Eismodifikationen I und III, so stellt Fig. 16 den Zusammenhang der PT-Gleichgewichtskurven dar. Bekannt sind die Tripelpunkte T_1 und T_2 mit den sich dort schneidenden Gleichgewichtskurven. Von mir sind dazu T_3 und T_4 gezeichnet. Der Komplex von T_1 und T_3 bildet die gewöhnliche Vorstellung des Verhaltens eines „monotropen" Stoffes. Der Tripelpunkt T_2 macht wahrscheinlich, dass auch T_4 bestehen wird[1]). Im metastabilen Gebiete ist

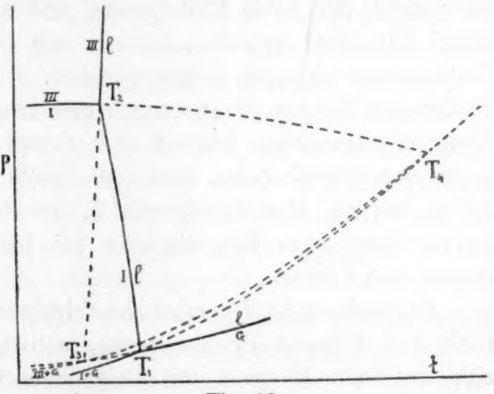


Fig. 16.

[1]) Nach A. Smits kann der Zusammenhang der Gleichgewichtskurven auch ein anderer sein. Es kann nämlich die Gleichgewichtskurve I—III im metastabilen Gebiete in einem Punkt endigen, welcher die Grenze der Bestehensmöglichkeit der Koexistenz der zwei Phasen I und III andeutet. Für die theoretische Ableitung sehe man: A. Smits, Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 268 (1915).

auch in Koexistenz mit dem Dampfe der Übergang der Modifikationen ineinander möglich in T_4. Weil also die Übergangskurve von I und III mittels T_4 in Verbindung mit den Sublimationskurven der zwei festen Phasen steht, weil also die Sublimationskurven schon bei niederer Temperatur (unterhalb T_1 und T_3) einen solchen Verlauf haben, dass sie sich zum Schlusse in T_4 schneiden werden, so wird dadurch schon im voraus der enantiotrope Übergang der Formen bestimmt, so dass wir auch schon bei dieser niederen Temperatur von enantiotropen Formen sprechen können. Die Eisformen I und III müssen also als enantiotrop betrachtet werden, weil sie wirklich wechselseitig ineinander überführbar sind. Nach der Einteilung Tammanns gehören I und III zu verschiedenen thermodynamischen Kristallgruppen. Der Schluss dieser Betrachtungen ist also, dass monotrope Formen übereinstimmen mit Formen einer thermodynamischen Gruppe, während enantiotrope Formen zu verschiedenen Gruppen gehören. Es ist sehr wohl möglich, dass auch andere monotrope Stoffe dasselbe Verhalten zeigen werden wie die beim Eis gefundenen. Diese müssen dann alle als enantiotrop betrachtet werden. Dagegen besteht gar keine Schwierigkeit. Nur aus Beobachtungen können wir schliessen, ob gegenseitiger Übergang zweier Formen möglich ist, aber aus denselben Experimenten muss Tammann ableiten, ob die Formen zu derselben Gruppe gehören oder nicht. Wo beide Einteilungen sich also auf dieselben experimentellen Tatsachen gründen, können wir nicht von einem praktischen Unterschiede zwischen beiden sprechen. So nennt Tammann an einigen Stellen die Formen einer Gruppe monotrop, die Formen verschiedener Gruppen enantiotrop. Ich will aber darauf aufmerksam machen, dass es nicht wahrscheinlich ist, dass viele Stoffe sich als Eis I und III verhalten werden. Der Tripelpunkt T_2 als Schnittpunkt zweier Schmelzkurven liegt beim Eis, obgleich bei hohem, doch noch bei wahrnehmbarem Drucke.

Bei anderen Stoffen wird der Tripelpunkt wahrscheinlich bei einem noch viel höheren Drucke liegen, weil dort nicht, wie beim Eis, die eine der Schmelzkurven mit steigendem Drucke eine niedere Temperatur, die andere eine höhere Temperatur aufweist, so dass sie einander sicher entgegenkommen. Steigt für beide Kurven die Temperatur mit dem Drucke, wie es im allgemeinen der Fall sein wird, so wird, wenn Schneidung auftritt, dieses bei sehr hohem Drucke geschehen. Nur wenn diese Schneidung nachgewiesen ist, können wir sagen, enantiotrope Stoffe in Händen zu haben, und kann Tammann sie in thermodynamisch verschiedene Kristallgruppen einteilen.

Die Folgerung Tammanns, dass, weil aus einer normalen Flüssigkeit immer Kristalle entstehen, welche zu derselben Gruppe gehören, ein Unterschied dieser Formen nur einer verschiedenen Anordnung der Moleküle zu verdanken sei, kann nicht richtig sein. Eine normale Flüssigkeit braucht nicht nur aus einer Molekülart zu bestehen. Ist sie wirklich vollkommen normal, so besteht sie aus gleich grossen Molekülen, welche innerlich verschieden sein können. Dazu kommt, dass eine scharfe Indikation für eine normale Flüssigkeit nicht besteht. Die Eötvössche Regel, nach welcher der negative Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenspannung für normale Flüssigkeiten grösser als 2·12 ist, für abnormale kleiner als 2·12, ist gar nicht scharf; sie kann niemals das absolut Normalsein einer Flüssigkeit beweisen. Smits[1]) selber hat die Unhaltbarkeit von Tammanns Äusserungen gezeigt. Kurz besagt diese Kritik folgendes: Erstens macht Tammann einen Fehler, wo er die TX-Figur mit den innerlichen Gleichgewichtskurven, wie sie von Smits gegeben worden ist, zeichnet ohne die Fortsetzung der Flüssigkeitsgleichgewichtskurve im metastabilen Gebiete, welche ja direkt zum Schmelzpunkte der metastabilen Modifikation führt.

Die Behauptung Tammanns, dass es nach der Theorie von Smits sehr wohl möglich ist, dass nur die bei höherer Temperatur stabile Modifikation ein Mischkristall ist, zeigt, dass er die Grundsätze der Theorie, nach welcher alle Phasen als Gemische zweier oder mehrerer Molekülarten aufzufassen sind, offenbar nicht beachtet.

Smits weist auch darauf hin, dass die Erklärung Tammanns für die Erscheinung Monotropie unlogisch ist. Letztgenannter zeichnet zwei pseudobinäre Systeme untereinander in derselben TX-Figur und nimmt an, dass die Pseudokomponenten in zwei verschiedenen kristallisierten Zuständen vorkommen infolge der verschiedenen Anordnung der Moleküle im Kristall, während die zwei unären festen Phasen nach dieser Figur nicht nur eine andere Anordnung, sondern ausserdem noch eine andere innerliche Gleichgewichtszusammensetzung haben würden. Der Grund dieser fehlerhaften Anwendung der Prinzipien der Theorie der Allotropie liegt in der Meinung Tammanns, dass die Monotropie eines Stoffs einen ganz anderen Grund hat als die Enantiotropie. Es ist zu bedauern, dass Tammann nicht angibt, wo er die Theorie der Allotropie von Smits anwandte, und dadurch die Sache für andere sehr getrübt hat. Dieses ergibt sich aus der Abhandlung von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 657 (1913).

Tubandt und Lorenz[1]), in welcher die Theorie der Allotropie besprochen und mit Tammanns Theorie angedeutet wird!

Hier kann noch hinzugefügt werden, dass Tammann in der genannten Figur wohl die unäre Flüssigkeitskurve im metastabilen Gebiete fortgesetzt hat, aber nicht weiter als ihm dienstbar war! Hätte er diese Kurve noch weiter fortgesetzt, so würde ihm deutlich geworden sein, dass aus dieser Figur unwiderruflich das Auftreten zweier anderer Modifikationen folgen müsste, welche auch monotrop sein würden. Ein Stoff, welcher die Erscheinung Monotropie zeigt, würde also immer zwei Paar monotrope Formen besitzen müssen! Es ist deutlich, dass eine solche Schlussfolgerung seine Auffassung unhaltbar machen muss.

Tammann war nicht imstande, aus der Theorie von Smits eine Erklärung für die Tatsache zu finden, dass sich aus einer normalen Flüssigkeit immer monotrope Formen absetzen. Nach Smits ist aber diese Erklärung sehr einfach. Weil die Einteilung in normale und abnormale Flüssigkeiten nach der Regel von Eötvös keine scharfe Grenze zwischen beiden gestattet, können wir nur von mehr oder weniger associierten Flüssigkeiten reden, welche respektive enantiotrope und monotrope Formen abscheiden. In einer wenig associierten Flüssigkeit liegt die unäre Flüssigkeitskurve kl_2 (Fig. 12) sehr einseitig (z. B. links) und schneidet dann ac nahe dem Punkte a. Dann muss aber auch die innerliche Gleichgewichtskurve des festen Stoffs $S_1 n$, welcher hier stabil ist, einseitig liegen, so dass die Wahrscheinlichkeit, dass diese letzte die Mischkristallinie des binären Systems schneiden wird, äusserst klein wird. Diese Stoffe verhalten sich dann monotrop.

Gegen die Schwierigkeit Tammanns, dass es nach der Theorie von Smits unerklärlich ist, dass die Schmelzpunkte von monotropen Formen meistens einander sehr nahe liegen, sagt Smits wörtlich:

„Wenn Monotropie hervortritt, wird die Linie für das innerliche Gleichgewicht in der flüssigen Phase oft eine ziemlich stark einseitige Lage haben, und wenn die Pseudofigur ein Eutektikum besässe, würde dieser Umstand einen grossen Unterschied zwischen den Schmelztemperaturen der stabilen und metastabilen Modifikationen zur Folge haben. Gehören aber die Pseudokomponenten zu der Kategorie der Polymeren, dann wird die Pseudofigur, wie ich früher schon betont habe, kein Eutektikum besitzen, sondern eine Dreiphasentemperatur haben, welche zwischen den Schmelztemperaturen der Pseudokomponenten gelegen ist. Und wenn dieses der Fall ist, dann sieht jeder sofort ein, dass es dann selbst bei stark einseitiger Lage der unären Flüssigkeitslinie leicht vor-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 513 (1914).

kommen kann, dass die stabile und die metastabile unäre Erstarrungstemperatur nur sehr wenig voneinander abweichen. Umgekehrt kann man dann auch sagen, dass, wenn die obengenannten Schmelztemperaturen einen sehr kleinen Unterschied aufweisen, es sehr wahrscheinlich ist, dass die Pseudokomponenten zu den Polymeren gehören."

Zum Schluss sei darauf hingewiesen, dass in einem Rückblicke über seine Arbeiten[1]) Lehmann sich stark der Identitätstheorie der Aggregationszustände widersetzt, nach welcher das Bestehen der verschiedenen Aggregationszustände nur durch eine verschiedene Anordnung derselben Molekülart verursacht wird.

Löslichkeit, Schmelzpunkt, Tension und andere Eigenschaften sind nach Untersuchungen von Lehmann beim Biegen von Kristallen unabhängig von der Deformation, können also nicht von der Art der Aggregation der Moleküle beherrscht werden. Desselben Grundes wegen kann auch das Vorkommen polymorpher Stoffe nicht durch einen Unterschied in der Anordnung der Moleküle verursacht werden. Wörtlich sagt er: „Der Vorgang der Umwandlung sollte nach der üblichen Theorie lediglich in einer Umlagerung der Moleküle (Raumgitteränderung) ohne Änderung ihrer Natur bestehen. Dieser molekularen Umlagerung sollte sich die innere Reibung widersetzen, derart, dass die eine Modifikation bis zu einer „oberen Grenztemperatur" erhitzt, die andere bis zu einer „unteren Grenztemperatur" abgekühlt werden müsste, falls Umwandlung eintreten sollte, wobei die Differenz der beiden Grenztemperaturen etwa der mittleren inneren Reibung der beiden Modifikationen entsprechen würde. Im Gegensatz dazu fand ich, dass in einzelnen Fällen von Polymorphie, die ich als „Enantiotropie" bezeichnete, speziell dann, wenn beide Modifikationen in Berührung sind, Vor- und Rückumwandlung bei derselben Temperatur vor sich gehen. Diese Temperatur, von der ich bereits angab, dass sie ähnlich wie Schmelz- und Siedepunkt vom Drucke abhängig sein müsse und ganz der Dissociationstemperatur lockerer (Molekül-)Verbindungen (d. h. solcher chemischer Verbindungen, die nicht der Strukturtheorie und der Avogadroschen Regel genügen) entspreche, deren Existenz kein Ergebnis der Thermodynamik ist, nannte ich „Umwandlungstemperatur" ... Aus diesen Untersuchungen habe ich den Schluss gezogen, eine bestimmte Molekülart könne sich immer nur zu einem einzigen

---

[1]) O. Lehmann, Flüssige Kristalle, Molekularstruktur und Molekularkräfte. Karlsruhe 1913.

Raumgitter aggregieren, woraus in Übereinstimmung mit dem oben Dargelegten folgt, dass durch Deformation plastischer Kristalle allein nie polymorphe Modifikationen entstehen können."

Dieses ist also ganz in Übereinstimmung mit der Theorie von Smits, welche voraussetzt, dass jede Phase eine andere Zusammensetzung hat, wofür immer verschiedene Molekülarten nötig sind.

Die flüssigen Kristalle bilden sehr interessante allotrope Modifikationen, deren Besprechung aber nicht in der Absicht dieser Übersicht liegt.

Enschede (Holland), Januar 1916.

Die Allotropie des Cyans.

Von

Dr. J. W. Terwen.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 2. 16.)

Die zwei Modifikationen Cyan und Paracyan gleichen in ihrem Verhalten dem gelben und roten Phosphor. Wo sich nun beim gelben Phosphor der binäre Charakter so deutlich gezeigt hat, schien es mir von grosser Wichtigkeit, zu wissen, ob auch das Cyan sich ähnlich verhalten würde. Ich habe mir die Aufgabe gestellt, dieses zu untersuchen, und musste dazu ganz reines Cyan darstellen. Dieses war, wie aus folgendem hervorgeht, nicht sehr einfach. Ich habe das einmal hergestellte reine Cyan gleichzeitig benutzt, um die Dampfspannung des festen und flüssigen Cyans bis zum kritischen Punkte sehr genau zu bestimmen.

Darstellung und Reinigung des Cyans.

Als erste Darstellungsmethode habe ich die aus Cyansilber gewählt. Das Cyansilber wurde aus einer Lösung von Silbernitrat mit der berechneten Menge Cyankalium niedergeschlagen. Es enthält dann Spuren Chlorsilber (das Cyankalium war chlorhaltig) und war sehr lichtempfindlich. Der filtrierte und ausgewaschene Niederschlag wurde in heissem Ammoniak gelöst. In der Kälte setzte sich aus dieser Lösung die Ammoniakverbindung des Cyansilbers in glänzenden weissen Kristallblättchen ab. Nach wiederholtem Auswaschen und Umkristallisieren aus Ammoniak wurde diese Verbindung im Trockenschrank ein wenig über 100° erhitzt, um das Ammoniak und das Wasser auszutreiben. Das also erhaltene Cyansilber war nicht mehr lichtempfindlich.

Der Apparat, welchen ich zur Darstellung des Cyans benutzte, wird in Fig. 17 abgebildet. Er wurde erst durch eine Gaede-Quecksilberpumpe evakuiert, währenddessen das Gefäss mit Cyansilber einige Stunden auf 140° erhitzt wurde, um Spuren von Wasser, Ammoniak oder Luft zu entfernen. Das Geisslersche Rohr *G* diente zur Kontrolle des Vakuums. Nachdem die Verbindung mit der Gaede-Pumpe abgeschmolzen war, wurde das Gefäss mit Cyansilber in eine Kalium-Natriumnitratschmelze eingetaucht und langsam bis auf 400° erwärmt,

indem das Gefäss A in Kohlendioxyd und Alkohol abgekühlt wurde. Das Manometer M diente dazu, die Geschwindigkeit der Cyanbildung zu kontrollieren, um also ein zu Hochwerden des Druckes vermeiden zu können. Das Gas wurde durch ein Rohr mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Würde kein Cyan mehr entwickelt, welches durch Schliessen des Hahnes K sich am Manometer M bemerkbar machte, so wurde das Nitratbad entfernt und das Gefäss A mit Cyan bei a abgeschnitten. Dieses Gefäss war so eingerichtet, das der kapillare Hahn K (welcher mit einer Montur für hohen Druck versehen war) durch Quecksilber abgeschlossen werden konnte, um eventuelles Lecken vorzubeugen. Dazu wurde, indem das Cyan im Gefässe noch kalt war, durch Neigen

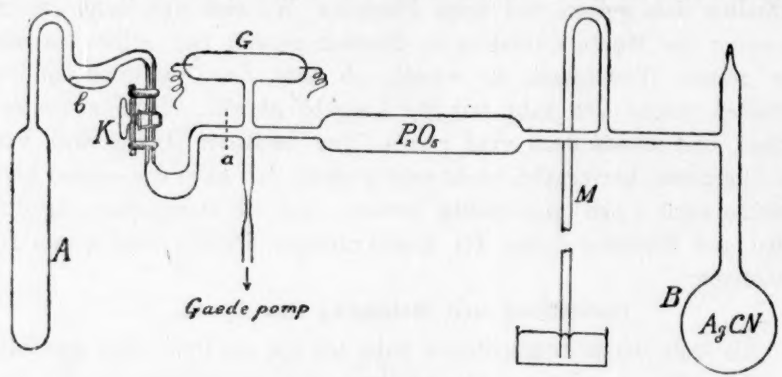


Fig. 17.

ein wenig Quecksilber, das sich zuvor schon in b befand, über den Hahn K gebracht. Ich habe immer das Cyan in solchen Gefässen aufbewahrt. Es war dann sehr leicht — durch Destillation — nach anderen Gefässen überzubringen.

Den Schmelzpunkt bestimmte ich in einem zylindrischen Glasgefäss, in welchem ein Widerstandsthermometer eingeschmolzen war, wie in Fig. 18 abgebildet ist. Der Widerstand des spiralförmig gewundenen Platindrahtes (um welchen noch ein sehr dünnes Glasröhrchen geschmolzen war) wurde mit Hilfe einer Wheatstoneschen Brücke und eines Spiegelgalvanometers bestimmt, dessen Spiegel das Bild eines brennenden Nernststiftes auf eine grosse Skala warf, welche kreisförmig, mit dem Spiegel des Galvanometers als Mittelpunkt und einem Radius von ungefähr 4 Meter aufgestellt war[1]).

[1]) Eine detaillierte Beschreibung des ganzen Apparates findet man in den Inaugural-Dissertationen von H. L. de Leeuw (Amsterdam 1910) und T. v. d. Goot (Amsterdam 1911).

Das Eichen meines Widerstandsthermometers geschah: 1. in schmelzendem Eis (0°), 2. in erstarrendem Quecksilber (— 38·5°), 3. in einem Gemisch von Kohlendioxyd und Alkohol [— 78·34° $\pm$ 0·20 (B — 76°), wo B = Barometerstand]. Das Gefäss mit eingeschmolzenem Widerstandsthermometer wurde bei a an ein Rohr mit Phosphorpentoxyd geschmolzen, welches an der anderen Seite am Vorratsgefäss mit Cyan (Gefäss A von Fig. 17) verbunden war. Ein kapillar ausgezogenes Seitenrohr konnte mit der Gaedepumpe verbunden werden zur Evakuierung des Gefässes. Bei dergleichen Destillationen des Cyans liess ich immer das Gas durch ein Rohr mit Phosphorpentoxyd passieren, um Spuren von Feuchtigkeit vollkommen auszuschliessen. War der Apparat evakuiert und die Verbindung mit der Pumpe abgeschmolzen, so wurde der Hahn A geöffnet und ein Teil des Cyans nach dem Thermometergefäss sublimiert, welches in Kohlensäure und Alkohol gekühlt wurde. Es wurde dafür Sorge getragen, dass soviel Cyan im Gefäss war, dass nach Schmelzung die Flüssigkeit ungefähr 1 cm oberhalb der Platin-Kupferlötstellen stand. Dann wurde das Gefäss mit dem Thermometer in Kohlendioxyd und Alkohol gekühlt und beim im Seitenrohr befindlichen Kapillar vom übrigen Apparat abgeschmolzen.

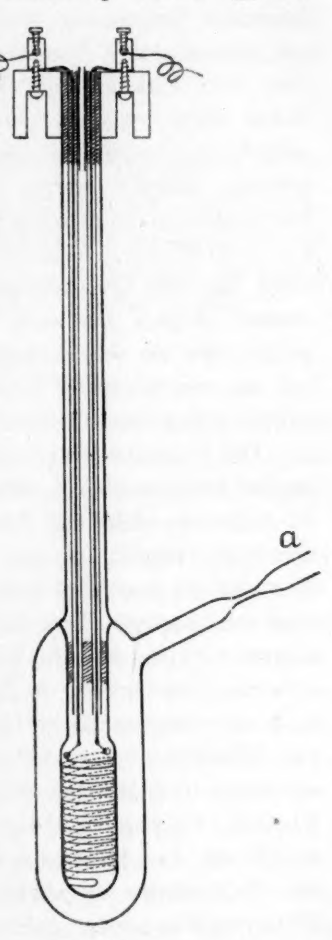


Fig. 18.

Zur Bestimmung des Gefrierpunktes wurde das Gefäss mit Cyan in ein Bechergläschen mit Quecksilber getaucht, welches in ein grosses Vakuumglas mit Kohlendioxyd und Alkohol gekühlt wurde. Die Stelle des Galvanometerspiegelbildes auf der Skala wurde jede 10 Sekunden abgelesen. Trat keine Unterkühlung ein, so hatten die Abkühlungskurven keinen oder einen sehr kleinen horizontalen Teil, während in einem ziemlich grossen Temperaturtrajekte Flüssigkeit neben festem Stoff koexistierte. Auch beim sehr langsamen Gefrierenlassen wurde

ein Gefriertrajekt von einigen Graden gefunden. Ausserdem sei bemerkt, dass in den Abkühlungskurven, in welchen ein kleiner horizontaler Teil vorkam, dieser für die verschiedenen, scheinbar unter denselben Umständen mit demselben Cyanvorrat bestimmten Kurven bei verschiedenen Temperaturen lag, zwischen —29·2 und —28·8°. Trat wohl Unterkühlung ein, welche entweder aus sich selbst oder durch Berührung mit einem kleinen Stückchen festen Kohlendioxyd aufgehoben wurde, so stieg die Temperatur bis zu einem Maximum, welches während einiger Zeit konstant blieb, aber bei verschiedenen Bestimmungen auch wieder bei verschiedenen Temperaturen (—28·95 bis —28·8°) lag, während doch die Intensität der Unterkühlung dieselbe war. Die Erwärmungskurven, unter verschiedenen Umständen bestimmt, zeigten nie auch nur einen kleinen horizontalen Teil, doch zeigten alle ein Schmelztrajekt von einigen Graden, welches auch wieder bei den verschiedenen Experimenten mit demselben Cyanvorrat nicht zwischen denselben Temperaturen lag.

Die beobachteten Unregelmässigkeiten hatten entweder ihren Grund in der Arbeitsmethode oder im Stoffe selbst. Ein Nachteil der Methode ist natürlich, dass das Arbeiten im geschlossenen Gefäss das Rühren unmöglich macht, so dass jedenfalls die Erwärmungskurven keinen Wert haben, besonders weil, wie ich später bemerkte, dem festen Cyan eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit zukommt. Durch Erwärmen von aussen wird die äussere Masse schmelzen, während das Cyan, welches mit dem Thermometer in Berührung ist, noch eine Temperatur unterhalb des Gefrierpunktes behalten wird. Diese Schwierigkeit fällt bei den Abkühlungskurven fast gänzlich fort. Besonders wo nach Unterkühlung und Impfen durch die ganze Masse fester Stoff nebst Flüssigkeit regelmässig verteilt ist, und bis zum letzten Moment um das Thermometer Flüssigkeit bestehen bleibt, wird das Thermometer in jedem Moment eine ganz genaue Andeutung der Erstarrungstemperatur geben.

Diese Betrachtungen führten mich dazu, obengenannte Unregelmässigkeiten der Unreinheit des Stoffes zuzuschreiben. Weil schon Troost und Hautefeuille[1]) und auch Schützenberger[2]) zeigten, dass beim Erhitzen des Paracyans ein Teil des daraus entstandenen Dampfes aus Stickstoff besteht, schien es mir auch sehr wahrscheinlich, dass bei der Erhitzung des Cyansilbers Stickstoff entstehen würde, besonders weil sich dabei auch Paracyan bildet. Bleibt bei den Abküh-

[1]) Compt. rend. **66**, 735 u. 795 (1868).

[2]) Bull. Soc. Chim. **43**, 306.

lungs- und Erwärmungsversuchen der Stickstoff das eine Mal ein wenig mehr in der festen, flüssigen oder dampfförmigen Phase als ein anderes Mal — die Temperaturwechsel sind, weil nicht gerührt wird, sicher zu schnell, um ein Löslichkeitsgleichgewicht zu erhalten — so sind damit die Differenzen in der Gefrierpunktstemperatur auf ungezwungene Weise erklärt.

Reinigung des Cyans durch fraktionierte Kristallisation

führte nicht zu einem guten Resultate, weil beim Schmelzpunkt die Dampfspannung so hoch ist (55·5 cm), dass während der verschiedenen Manipulationen (im Vakuum) eine ziemlich grosse Quantität des Cyans durch Destillation von einem Gefäss ins andere geraten musste.

Reinigung durch fraktionierte Destillation.

Hierzu wurde das mit Cyan gefüllte Vorratsgefäss A (Fig. 17) bei a an ein Rohr angeschmolzen, welches mittels Kapillaren fünf zylindrische Gefässe trug. Zwei von diesen Gefässen waren zwei Thermometergefässe nach Fig. 18, welche ich I und II nennen werde.

War der Apparat evakuiert, so wurde das Cyan in fünf Fraktionen nach den fünf Gefässen destilliert. A wurde dabei wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes des Cyans gehalten, und die Gefässe wurden der Reihe nach auf -80^0 abgekühlt, und wenn eine genügende Quantität Cyan hineingebracht worden war, vom übrigen Apparat abgeschmolzen. Die zweite und vierte Fraktion wurden respektive in I und II gebracht. Ich hatte die Vermutung, dass die zweite Fraktion einen niedrigeren Erstarrungspunkt haben würde als die vierte, weil der verunreinigende Stickstoff flüchtiger ist als das Cyan, und also die Dampfphase wahrscheinlich reicher an Stickstoff sein würde als die flüssige. Jedoch war das Umgekehrte der Fall. Der Erstarrungspunkt der zweiten Fraktion lag bei $-28·0$ bis $-28·1^0$, die vierte Fraktion ungefähr bei $-28·6^0$. Die zweite Fraktion war also viel reiner. Doch zeigten die Abkühlungskurven noch keinen genügend horizontalen Teil, um das Cyan als rein zu betrachten. Aus diesen Bestimmungen folgt also, dass Stickstoff sich unter Dampfspannungserniedrigung in flüssiges Cyan löst. Im PX-Diagramm des Systems Cyan-Stickstoff zeigen die Flüssigkeit-Dampfkurven ein Minimum. Dieses habe ich später bei den Bestimmungen von Dampfspannungsunterschieden zweier Fraktionen immer wieder gefunden.

Darstellung des Cyans aus Quecksilbercyanid.

Zu dieser Darstellungsweise ging ich über in der Hoffnung, direkt reineres Cyan zu erhalten. Die Methode kommt hauptsächlich mit der aus Cyansilber überein. Das Cyanquecksilber wurde in einem hartgläsernen Kolben, welcher mittels eines Schleifstückes mit dem übrigen Apparat verbunden war, erhitzt. Vor der Erhitzung wurde der Apparat mit der Gaede-Quecksilberpumpe evakuiert, wobei das Quecksilbercyanid viel Wasser verlor. Dann wurde unter fortwährendem Pumpen das $Hg(CN)_2$ noch einige Stunden auf 300° erwärmt, um alle Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen. Erst dann wurde höher erhitzt und das Gefäss A (Fig. 17) auf —80° gekühlt. Schon weit unter 400° fängt das Cyan an zu entweichen, jedoch sehr langsam. Zuletzt wurde die Temperatur bis 490° erhöht. Der Druck während der gleichzeitigen Sublimation variierte zwischen 40 und 70 cm.

Ein Teil des also dargestellten Cyans, in das Thermometergefäss II gebracht, war offenbar noch nicht rein. Ein Erstarrungstrajekt wurde bei ungefähr —28·4° gefunden.

Kontrolle über die Reinheit des Cyans durch Bestimmung des Dampfspannungsunterschiedes zweier Fraktionen.

Weil die durch fraktionierte Destillation erhaltenen Fraktionen einen deutlichen Unterschied des Erstarrungspunktes aufwiesen, so dass wahrscheinlich auch die Dampfspannungen dieser Fraktionen ziemlich verschieden sein würden, habe ich versucht, die Reinheit des Cyans zu prüfen, indem ich eine Quantität durch Destillation oder Sublimation in zwei Fraktionen teilte und unmittelbar den Unterschied ihrer Tensionen bestimmte.

Hierzu wurde ein Differentialmanometer angefertigt. Die Gefässe l und r, in welche die beiden Fraktionen des Cyans gebracht wurden, sind mittels eines kleinen Manometers m von ± 25 cm Länge miteinander verbunden. Ein Dampfspannungsunterschied in l und r ist auf diesem Manometer direkt abzulesen. Ausserdem gibt das Rohr b, wenn K_3 geöffnet ist, die Möglichkeit, auch den Druck selbst zu bestimmen. Der Hahn K_1 dient dazu, um bei Höherwerden der Temperatur Luft ins Gefäss c zu pressen, wodurch das Quecksilber in b hinauf geführt wird. Durch Öffnen von K_2 kann man das Quecksilberniveau in b wieder sinken lassen. Der unter K_3 gezeichnete Luftfang soll das Aufsteigen eventuell im Quecksilber vorkommender Luftbläschen nach d verhindern. Das Quecksilber war, bevor es in den Apparat gebracht wurde, im Vakuum ausgekocht. Auch später wurde das Quecksilber

im Rohre *d*, während das Niveau unter *e* stand, mit einer Flamme ziemlich stark erhitzt, während der obenstehende Raum mit der Gaede-Pumpe evakuiert wurde.

Dann wurde bei *a* das Vorratsgefäss *A* mit Cyan [aus $Hg(CN)_2$ dargestellt] und ein Seitenrohr zur Verbindung mit der Gaede-Pumpe angeschmolzen. Nach vollkommener Evakuierung, welche ich mittels eines Geisslerschen Rohres kontrollierte, wurde ein Teil des Cyans aus *A* nach *r* sublimiert; *r* wurde dazu bis -80^0 gekühlt, *A* wurde ein Paar Grade unterhalb des Schmelzpunktes von Cyan gehalten. War *r* bis ungefähr neun Zehntel gefüllt, so wurde die Kapillare bei *a* abgeschmolzen.

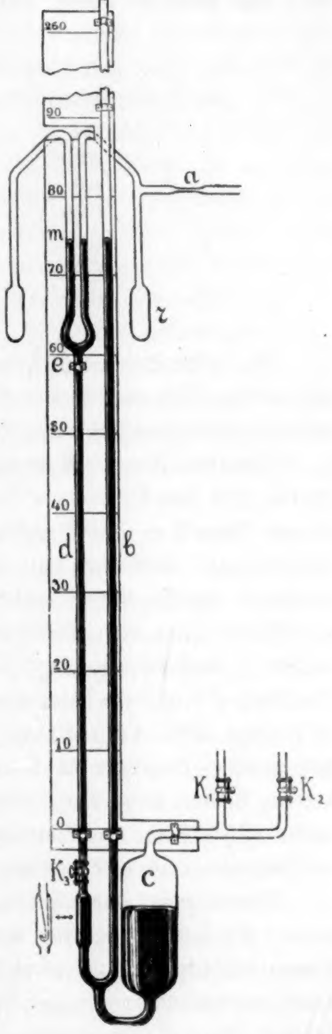


Fig. 19.

Zur Bestimmung des Druckunterschiedes zweier Fraktionen wurde die Temperatur 0^0 gewählt. Weil die Tension da ungefähr 180 cm beträgt, wurde mit geschlossenem Hahne K_3, während das Quecksilber in *d* gerade bis zu *e* stand, mittels einer Pumpe durch K_1 Luft eingeblasen um das Quecksilber in *b* so hoch aufzuführen, dass, wenn später *l* und *r* in einem Bade von 0^0 stehen würden, durch Öffnen von K_3 das Quecksilber in dem Manometerrohre *m* ungefähr bis zur Hälfte aufsteigen würde. Dann wurde das Gefäss *r*, in welchem sich das Cyan befand, auf 0^0 abgekühlt, hierauf das Eisbad um *r* weggenommen und um *l* gelegt. War eine genügende Quantität Cyan nach *l* destilliert, so wurden *l* und *r* sämtlich in ein grosses Bad von 0^0 gebracht und sofort K_3 geöffnet. Das Quecksilber stieg in *m* auf und trennte also die zwei Fraktionen voneinander. Das Bad von 0^0 war ein grosses Becherglas mit Wasser und sehr fein verteiltem Eise, in welchem mittels eines intensiv drehenden Rührers eine gleichmässige Temperatur unterhalten wurde. Nach einiger Zeit hatten *l*

und r die Temperatur des Bades angenommen, die Spannungen blieben konstant.

Das Resultat dieser Versuche zeigt folgende Tabelle:

Die von r nach l bei 0° überdestillierte Fraktion ungefähr	Dampfspannungsunterschied bei 0°: $l - r$
0·1	0·24 cm
0·25	0·89 „
0·5	0·85 „
0·65	0·6 „
0·85	0·67 „
0·9	0·72 „
0·95	1·00 „

Weil der Unterschied bis zu 1 cm betrug, war das Cyan natürlich nicht rein. Schon sofort war deutlich, dass diese Bestimmungen sehr scharfe Anweisungen über die Reinheit des Cyans geben konnten.

Um auch den Einfluss einer fraktionierten Sublimation zu studieren, wurde erst das Cyan in r bis -80^0 abgekühlt, dann wurde nur l in einem Bade von -80^0 gehalten, bis ungefähr ein Zehntel nach l sublimiert war. Nachdem nun l und r zusammen in ein Bad von -80^0 gebracht waren, wurde sogleich das Quecksilber in dem Manometer m aufgeführt. Bei den Dampfspannungsbestimmungen dieser Fraktionen stellte es sich heraus, dass im festen Zustande die nach l sublimierte Fraktion die grösste Tension hatte, während nach dem Schmelzen dieses Verhalten sich umkehrte, und also die erste, durch Sublimation bekommene Fraktion im flüssigen Zustande die niedrigste Tension besass. Später habe ich diese Experimente mit immer neuen Cyanvorräten wiederholt, und immer, ohne Ausnahme, wenn das Cyan nicht vollkommen rein war, dieses Verhalten beobachtet.

Dieses weist darauf hin, dass der verunreinigende Stickstoff entweder die Dampfspannung der Flüssigkeit erniedrigt und die der festen Phase erhöht, oder umgekehrt sich in der festen Phase unter Dampfspannungserniedrigung löst, jedoch von der flüssigen Phase den Druck erhöht. Von diesen beiden Möglichkeiten müssen wir die erste als richtig betrachten, weil schon aus den Schmelzpunktbestimmungen hervorgegangen war, dass die durch fraktionierte Destillation erhaltene erste Fraktion reiner war als die letztere. Wir finden also hier die Annahme, auf S. 473 ausgesprochen, bestätigt, dass nämlich in den $P - X$-Kurven für Flüssigkeit + Dampf des Systems Cyan-Stickstoff ein Minimum vorkommen muss.

Es lag also auf der Hand, das Cyan durch fraktionierte Sublimation zu reinigen, und die letzte Fraktion zu behalten. Weil aber im Dampfraum immer Stickstoff zurückbleibt, und viel davon schon bei der Darstellung des Cyans entfernt werden konnte, wurde ein neuer Cyanvorrat aus $Hg(CN)_2$ dargestellt. Die Verbindung mit der Gaede-Pumpe blieb während der Darstellung behalten und konnte mittels eines Hahnes verschlossen werden. Die Erhitzung wurde nicht höher aufgeführt als bis 370°. Die Darstellung aus 250 g $Hg(CN)_2$ dauerte 25 Stunden. Der Druck wurde auf ungefähr 2 cm gehalten, also viel niedriger als bei der vorigen Darstellung. Wurde der Druck höher, welches nicht durch stärkere Kühlung des Gefässes A verhindert werden konnte, also einem nicht kondensierenden Gas (Stickstoff) zuzuschreiben war, so wurde eine ziemlich grosse Quantität Gas mit der Gaede-Pumpe weggesogen. Dieses wurde öfters wiederholt, so dass jedenfalls sehr viel Stickstoff schon während der Darstellung des Cyans entfernt wurde. Ich beobachtete hierbei auch, dass die Stickstoffbildung während der letzten Hälfte der Cyandarstellung viel geringer war als während der ersten.

Ein Teil des also dargestellten Cyans wurde durch Destillation ins Differentialmanometer gebracht, und zwar soviel, dass r ganz damit gefüllt war. Nach Schliessen des Hahnes des Vorratsgefässes A wurde ungefähr ein Zehntel des in r befindlichen Cyans, das auf — 75° gehalten wurde, durch die Gaede-Pumpe weggesogen, wodurch die unreinste Fraktion entfernt wurde. Mit dem übrigen in r gebliebenen Cyan wurden dieselben Experimente gemacht, die auf S. 475 und 476 beschrieben sind. Die Dampfspannungsunterschiede waren viel kleiner als die dort gefundenen. Sie betrugen nur 0·11 bis 0·16 cm.

Weil auch die Tiefe bis dort, wo die Gefässe im Eisbade eingetaucht waren, einen merklichen Einfluss auf den Druckunterschied ausübte, was aus dem grossen Unterschiede der zwei Dampfvolumen erklärlich ist, habe ich immer dafür Sorge getragen, dass die Gefässe genügend tief eingetaucht wurden, um diesem Einfluss vorzubeugen.

Für die Bestimmung des Dampfspannungsunterschiedes im festen Zustande wurde ein Vakuumglas mit Kohlendioxyd und Alkohol benutzt. Nachdem in der schon beschriebenen Weise durch Sublimation die erste Fraktion in l gebracht worden war, wurde das Kältegemisch um l und r gebracht. Mit einem Elektromotor wurde intensiv gerührt, das Vakuumglas wurde mit Asbest und Watte bedeckt, damit die Erwärmung von aussen her so langsam wie möglich stattfände. Diese betrug bei — 75° ungefähr 1° in 5 Minuten. Weil aber die Druckunterschiede

bei den verschiedenen Versuchen m. E. viel zu gross waren, um sie einer Unreinheit des Cyans zuzuschreiben — sie betrugen 5 bis 10 mm — meinte ich die Ursache in der zu schnellen Erwärmung des Aussenbades suchen zu müssen. Erstens soll hierbei bemerkt werden, dass die kleine in *l* befindliche Masse Cyan viel leichter der Temperatur folgen wird als die grössere in *r*, während ausserdem jene kleinere Quantität in viel günstigeren Umständen verkehrt, um schnell erwärmt zu werden, weil sie sich bei der Sublimation als eine dünne Kristallhaut gegen die Wand abgesetzt hat, während dagegen bei dieser Sublimation die ganze Kristallmasse in *r* sich ganz von der Wand losgemacht hat, welches natürlich Anlass zu einer sehr schlechten Wärmeleitung gibt.

Um den Einfluss des Temperaturunterschiedes bei der Erwärmung näher zu studieren, wurden anstatt der Gefässe *l* und *r* zwei Gefässe mit eingeschmolzenen Widerstandsthermometern am Differentialmanometer angeschmolzen, von welchen das eine (Thermometer III) gerade von derselben Form war als das in Fig. 18 gezeichnete, während das andere (Thermometer IV) ein Aussengefäss hatte, welches sehr eng um das Thermometer angeschlossen war, so dass nur $^1/_2$ bis 1 mm Zwischenraum übrig blieb, um das Cyan aufzunehmen.

Dadurch wurde erstens erreicht, dass nur eine kleine Cyanfraktion nötig war, um schon das Thermometergefäss bis über die Lötstellen unter dem Cyanniveau zu halten, während die äusserst dünne Cyanschicht keinen grossen Widerstand gegen die Wärmeleitung bieten würde.

Mittels eines einfachen Kontaktwechsels konnten III und IV wechselweise mit dem Galvanometer leitend verbunden werden.

Nachdem ein Teil des in III gebrachten und bis —75° abgekühlten Cyans durch die Gaede-Pumpe weggesogen und das Differentialmanometer bei *a* abgeschmolzen worden war, wurde ein Teil des Cyans nach IV sublimiert. Dann wurden III und IV sämtlich ins Kohlendioxyd-Alkoholgemisch gebracht, welches sich langsam erwärmte und in welchem tüchtig gerührt wurde. Die eine Minute wurde der Widerstand des Thermometers III, die andere Minute von IV gemessen. Der Dampfspannungsunterschied wurde abgelesen. Das Resultat war folgendes:

Zeit	Temp. III	Temp. IV	Für III berechnet	$P_{IV} - P_{III}$ in cm
10h 55′	—41·49°	—	—	—
56	—	—41·17°	—41·32°	0·79
57	—41·15	—	—	—
58	—	—40·79	—40·98	0·82
59	—40·82	—	—	—

Zeit	Temp. III	Temp. IV	Für III berechnet	$P_{IV} - P_{III}$ in cm
11h —	—	— 40·45	— 40·64	—
01	— 40·47	—	—	—
02	—	— 40·11	— 40·29	0·88
03	— 40·11	—	—	—
04	—	— 39·73	— 39·93	—
05	— 39·75	—	—	—
06	—	— 39·37	— 39·58	—
07	— 39·40	—	—	—
08	—	— 39·00	— 39·22	0·96
09	— 39·04	—	—	—

Der Temperaturunterschied $T_{IV} - T_{III}$ betrug also 0·15 bis 0·22° bei einem Druckunterschiede von 0·79 bis 0·96 cm. Nach der später bestimmten Dampfspannungskurve stimmt ein Temperaturunterschied von 0·2 bis — 40° ungefähr mit einem Druckunterschiede von 0·4 cm überein. Der hier gefundene grössere Unterschied muss einer Unreinheit des Stoffs zugeschrieben werden. Bei 0° zeigten die Flüssigkeiten einne Druckunterschied von 0·28 cm.

Weil durch Verdampfen eines Teiles des festen Stoffs und Absaugen des Dampfes kein festes Cyan zurückbleibt, welches frei ist von Stickstoff, so geht daraus hervor, dass Stickstoff sich in festem Cyan löst, und habe ich zur Reinigung von einem folgenden Cyanvorrat wechselweise eine Fraktion des festen Stoffs verdampft und den Dampf weggesogen, dann wieder die zurückgebliebene Masse geschmolzen und wieder gefrieren gelassen, um möglicher Übersättigung des festen Cyans an Stickstoff vorzubeugen. Dieses wurde mehrmals wiederholt. Ausserdem waren die Fraktionen, die entfernt wurden, sehr gross, so dass ich zuletzt nur noch ein Viertel der ursprünglichen Quantität zurück erhielt. Ein Teil davon wurde in das Differentialmanometer gebracht und auch hiervon wieder ein Teil durch die Gaede-Pumpe weggesogen. Indem ich mit dem also zurückgebliebenen Cyan genau so experimentierte, wie auf der vorigen Seite beschrieben, fand ich bei — 43° einen Temperaturunterschied $T_{IV} - T_{III} = 0{\cdot}16°$ bei einem Druckunterschiede von 0·2 cm, während sich aus der Dampfspannungskurve einen Druckunterschied von 0·23 cm berechnen lässt, gewiss eine schöne Übereinstimmung.

III und IV gemeinschaftlich in das erstarrende Quecksilber getaucht, zeigten abwechselnd nach beiden Seiten einen Druckunterschied von 0·1 cm, welches nur durch kleine Unregelmässigkeiten in der Temperatur verursacht werden konnte; die Gefässe waren vielleicht nicht tief genug ins Quecksilber eingetaucht.

Als sich auch beim Erwärmen zeigte, dass bei 0° der Spannungsunterschied der Flüssigkeiten $P_{III} - P_{IV}$ noch weniger als 0·05 cm betrug, meinte ich einen genügend reinen Stoff in Händen zu haben. Leider war am folgenden Tage eines der Gefässe zerbrochen, so dass der Cyanvorrat verloren war.

Aus obenstehenden Experimenten geht aber hervor, wie gefährlich es ist, eine Dampfspannungskurve eines festen Stoffs zu bestimmen in einem auch nur sehr langsam sich erwärmenden Bade, wenn die Temperatur von einem Thermometer abgelesen wird, welches sich im Bade oder in einer zu grossen Masse des festen Stoffs befindet. Das feste Cyan hat ein so geringes Leitungsvermögen für Wärme, dass das darin befindliche Thermometer bei einer Erwärmung von 1° in 5 bis 6 Minuten wenigstens 0·2° in Temperatur oder 1 Minute in Zeit beim Bade zurückblieb, während die Dicke der Cyanschicht um das Thermometer nicht mehr als 3 bis 4 mm betrug!

Mit einem neuen aus $Hg(CN)_2$ dargestellten Cyanvorrat gelang es mir nicht, obengenannte günstige Resultate wieder zu erreichen, wohl aber dann, wenn ich das Cyan durch Erhitzen einer Mischung von 250 g $Hg(CN)_2$ und 330 g $HgCl_2$ bis 280° darstellte, während der Darstellung viel vom stickstoffhaltigen Gase wegsog, das Cyan in verschiedene Fraktionen sublimierte, jede dieser Fraktionen im Differentialmanometer auf ihre Reinheit untersuchte, die besten zueinander fügte und dann durch wechselseitiges Wegsaugen des Dampfes über dem festen Stoffe, Wiederaufschmelzen und Gefrierenlassen, wie oben beschrieben, das Cyan reinigte. Die zurückgebliebene Masse durch Sublimationen in zwei Fraktionen geteilt, zeigte bei 0° einen Druckunterschied von weniger als 0·05 cm.

Nachdem mit diesem Cyanvorrat die Dampfspannungskurve von — 78 bis + 11° bestimmt war (vgl. S. 483), wurde er im Thermometergefäss III vom Manometer abgeschmolzen.

Hiermit wurden nachfolgende Gefrierpunktsbestimmungen ausgeführt:

Gefrierpunktsbestimmungen des Cyans.

Das Vorkommen der zwei allotropen Formen Cyan und Paracyan bringt nach der Theorie von A. Smits mit sich, dass beide Formen aus wenigstens zwei Molekülarten aufgebaut sind, deren Mengenverhältnis von der Temperatur abhängig sein muss. Meine Absicht war es, diesen pseudobinären Charakter beim Cyan zu zeigen, und darum war obenstehende mühsame Arbeit zur Reinigung des Materials unbedingt notwendig.

Der unäre Erstarrungspunkt wurde durch Abkühlungsversuche be-

stimmt. Bestimmungen von Erwärmungskurven konnten nicht zum Zwecke führen, weil durch das schon erwähnte geringe Wärmeleitungsvermögen des festen Stoffs selbst bei sehr langsamem Erwärmen keine konstante Schmelztemperatur, jedoch immer ein kleines Trajekt gefunden wurde. Die Abkühlungskurven zeigten sich jedoch für die Bestimmung des Erstarrungspunktes sehr gut geeignet.

Das Thermometergefäss III mit Cyan wurde langsam abgekühlt, bis sich ein wenig festes Cyan abgeschieden hatte, dann wieder an der Luft erwärmt, bis sich nur noch ein kleines Kriställchen in der Flüssigkeit befand, dann in ein Quecksilberbad eingetaucht, welches in einem grossen Vakuumglase mit Kohlendioxyd und Alkohol bis auf ein Paar

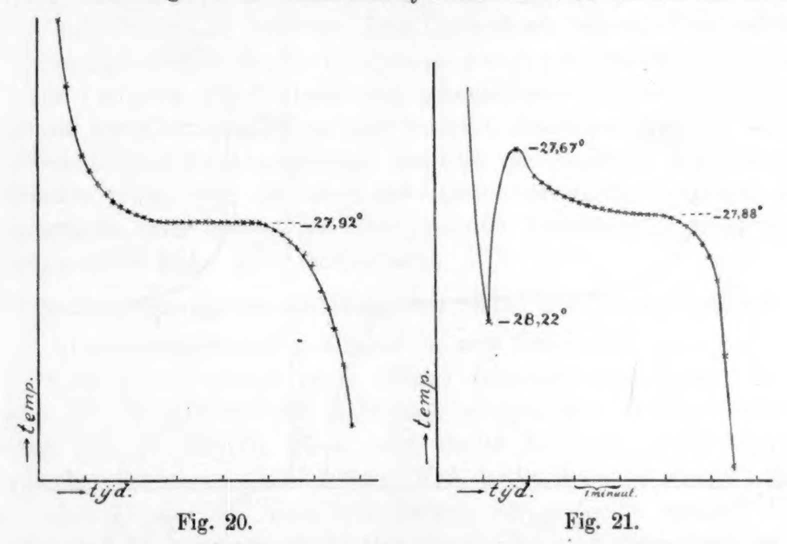


Fig. 20. Fig. 21.

Grad unterhalb des Erstarrungspunktes des Cyans abgekühlt war. Die Stelle des Spiegelbildes des Galvanometers auf der Skala wurde jede 10 Sekunden abgelesen. Die also bestimmte Abkühlungskurve ist in Fig. 20 graphisch dargestellt; sie zeigt eine horizontale Strecke bei — 27·92°. Diese Bestimmung wurde einige Male mit immer genau demselben Resultat wiederholt. Aus der Form der Kurve und aus dem Erstarrungspunkte, der merklich höher liegt als der früher gefundene (bis — 29·2°), geht hervor, dass ich einen einheitlichen Stoff in Händen hatte.

Zur Prüfung des pseudobinären Charakters der Flüssigkeit, welcher sich in einer Gleichgewichtsverschiebung bei Temperaturänderung verraten dürfte, wurde nach plötzlichem Abkühlen der Flüssigkeit (von Zimmertemperatur) der Erstarrungspunkt der also „misshandelten“

Flüssigkeit in einem Bade bestimmt, das gleich wie beim vorigen Experiment nur ein Paar Grade unter dem unären Erstarrungspunkte des Cyans abgekühlt war; der einzige Unterschied mit der vorigen Bestimmung war also nur in der Vorgeschichte gelegen. Weil unter diesen Umständen das Cyan immer unterkühlt wird, musste jetzt geimpft werden, ein Umstand, der gerade sehr günstig ist, weil aus den also bestimmten Abkühlungskurven der binäre Charakter des Cyans um so deutlicher hervorgeht. Aus der Abkühlungskurve Fig. 21 ist ersichtlich, dass, wenn bei —28·22° (d. i. 0·3° unterhalb des unären Erstarrungspunktes) geimpft wurde, die Temperatur bis —27·67° anstieg, um dann wieder schnell und später langsamer zu fallen, und noch

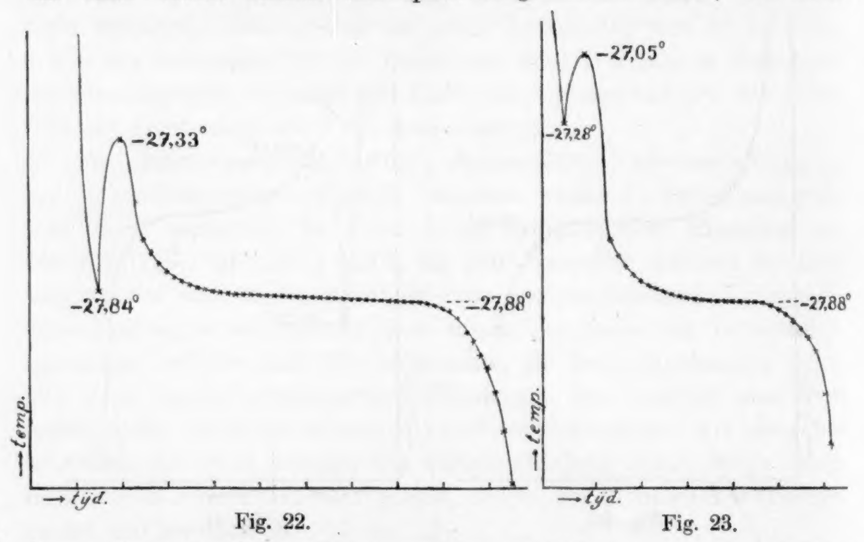


Fig. 22. Fig. 23.

bevor die unäre Erstarrungstemperatur erreicht war — es fehlte nur noch 0·04° — wieder schnell zu sinken, zum Zeichen, dass alle Flüssigkeit in festen Stoff übergegangen war.

Fig. 22 und 23 geben die Resultate zweier Abkühlungsversuche, wo bei immer höherer Temperatur geimpft wurde. Geschah dieses bei —27·84°, so stieg die Temperatur bis zu —27·33°, wurde schon bei —27·28° geimpft (d. i. 0·64° oberhalb des unären Erstarrungspunktes), so trat Erstarrung ein und die Temperatur stieg noch bis zu —27·05° (d. i. 0·87° oberhalb des unären Erstarrungspunktes). Nach dem hierauf folgenden sehr schnellen Fallen der Temperatur wurde auch hier während des Gefrierens die Temperatur nicht niedriger als —27·88°. Der kleine Unterschied von 0·04° mit dem unären Erstarrungspunkt muss einem noch nicht völlig eingestellten Gleichgewichte zugeschrieben werden.

Man wäre vielleicht geneigt, gegen diese Versuche einzuwenden, dass bei der Abkühlung die Temperatur im flüssigen Cyan keine gleichmässige sein würde, dass z. B. die Temperatur im unteren Teile eine niedrigere sein würde als im oberen, so dass das Cyan im unteren Teile schon zu erstarren anfängt, während das Thermometer im Mittel eine oberhalb des Erstarrungspunktes gelegene Temperatur aufweist. Dieses trifft aber gar nicht zu. Beim Impfen zeigte sich nämlich immer, dass sich plötzlich durch die ganze Masse von unten bis oben fester Stoff bildete, so dass wirklich in der ganzen Masse die Temperatur unterhalb des Erstarrungspunktes gelegen war.

Durch diese Versuche ist also auf analoge Weise wie beim Phosphor aufs deutlichste bewiesen, dass Cyan durch schnelle Temperaturänderung gezwungen werden kann, seinen komplexen Charakter zu zeigen. Dieses Verhalten bildet wieder eine schöne Stütze für die Smitssche Theorie der Allotropie. Es sei hier bemerkt, dass diese Versuche darauf hinweisen, dass Cyan wenigstens aus drei verschiedenen Molekülarten bestehen muss, weil die träge Molekülart, aus welcher Paracyan der Hauptsache nach besteht, bei obengenannter Verschiebung des Erstarrungspunktes keine Rolle spielen kann.

Dampfspannungsbestimmungen des festen und flüssigen Cyans.

Diese Bestimmungen geschahen in zwei Teilen; der erste Teil, von — 78 bis + 11° mittels eines offenen Quecksilbermanometers, wozu auch das als gewöhnliches Manometer eingerichtete Differentialmanometer (Fig. 19) benutzt wurde, der zweite Teil, von + 20° bis zum kritischen Punkte im Cailletetrohre. Weil die Bestimmung eines Punktes zwischen 11 und 20° nicht von Belang war und eine spezielle Vorrichtung dafür hätte gemacht werden müssen, habe ich dieses unterlassen.

Dampfspannungen von — 78° bis + 11°.

Am Differentialmanometer (Fig. 19) waren anstatt der Gefässe *l* und *r* die Gefässe III und IV mit eingeschmolzenen Widerstandsthermometern angeschmolzen (vgl. S. 478). Das nach S. 480 hergestellte Cyan befand sich in III. Davon wurde ein Teil in IV gebracht. Gerade dieses enge Gefäss wurde benutzt, um bei langsamer Erwärmung die Sicherheit zu haben, dass die Temperatur, welche das Thermometer anzeigte, möglichst wenig von der des Aussenbades verschieden sein würde, so dass auch in der Cyanmasse keine merklichen Temperaturunterschiede vorkommen würden. Die langsame Erwärmung geschah in einem grossen Vakuumglase mit Kohlendioxyd und Alkohol, überdeckt mit Asbest und Watte und mit einem schnell rotierenden Rührer ver-

sehen. Bei der niedrigsten Temperatur betrug die Erwärmung 1° in 5 Minuten, bei höheren Temperaturen viel weniger. Bei jeder Ablesung wurde der Barometerstand notiert.

Korrektionen wurden angebracht:

1. für die Temperatur des Quecksilbers sowohl im Manometer wie im Barometer;

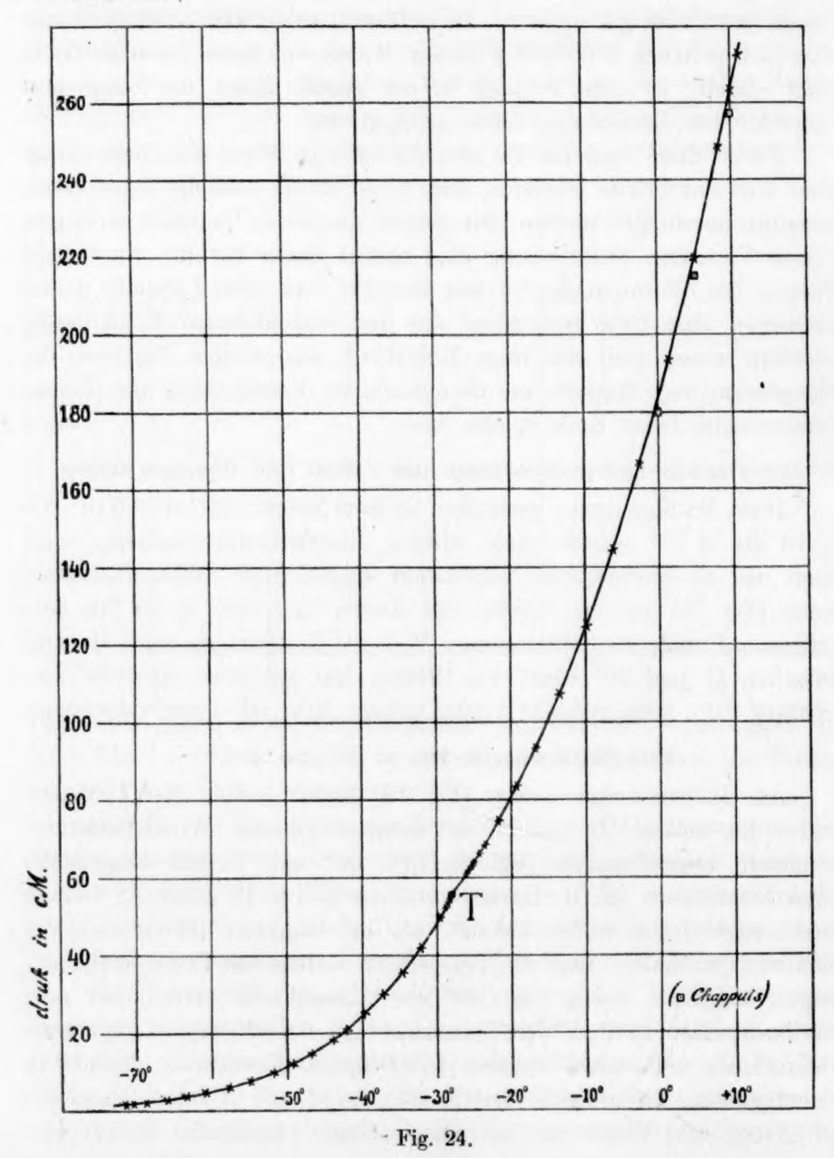


Fig. 24.

Tabelle 1.

Temperatur in Celsiusgraden	Druck in cm	Bemerkungen
— 71·58	1·80	
— 70·55	1·86	
— 68·79	2·45	
— 65·97	3·10	
— 63·49	3·87	
— 61·02	4·74	
— 57·83	6·20	
— 54·99	7·76	
— 51·80	10·06	
— 49·31	12·24	
— 46·82	14·79	
— 43·98	18·29	
— 42·18	20·80	
— 39·68	24·86	
— 37·18	29·77	
— 34·67	35·48	
— 32·16	42·03	
— 29·65	49·80	
— 28·93	52·07	
— 28·57	53·38	
— 28·22	54·60	
— 27·92	55·50	Tripelpunkt. Der Druck bleibt einige Augenblicke auf 55·50 cm konstant. Von der grösseren Quantität Cyan im Thermometergefäss III bleibt er während 6 Minuten konstant auf 55·50 cm. Die vier zwischen Klammern stehenden Bestimmungen oberhalb des Tripelpunktes haben keinen Wert, weil während der Erwärmung noch ein wenig fester Stoff in der Flüssigkeit schwebte, wodurch ein Temperaturunterschied verursacht wurde.
(— 27·50)	(58·43)	
(— 27·14)	(59·10)	
(— 26·78)	(59·81)	
(— 26·42)	(60·31)	
— 26·06	60·95	
— 25·70	61·90	
— 25·34	62·94	
— 24·98	64·04	
— 24·26	66·29	
— 23·55	68·52	
— 21·75	74·60	Der Siedepunkt unter 76 cm Druck liegt bei — 21·35°.
— 19·23	83·53	
— 16·71	93·44	
— 13·46	107·36	
— 9·84	124·87	
— 6·22	144·49	
— 2·59	166·50	Bei 0° ist der Druck 184·10 cm.
+ 1·40	193·62	
+ 5·00	219·69	
+ 8·24	248·35	
+ 9·97	263·44	
+ 11·12	272·16	

2. für die geographische Breite. Der Druck wurde umgerechnet auf Zentimeter Quecksilber von 0° bei 45° N. B.;

3. für die Manometerskala. Diese wurde mittels einer kathetometrisch geeichten gläsernen Skala geeicht.

Die gefundene Dampfspannungskurve wird in Tabelle 1 und Fig. 24 gegeben.

Tripelpunktsdruck und -temperatur konnten sehr gut bestimmt werden. Das Thermometergefäss III befand sich nämlich in demselben Erwärmungsbade wie IV. Während das Cyan fest war, blieb die Dampfspannung der grossen Quantität in III merklich bei IV zurück. Beim Tripelpunkte jedoch wurden die Spannungen einander vollkommen gleich und blieben es während einigen Augenblicken. Das Cyan in III zeigte während 6 Minuten denselben Druck. Das Thermometer III stand dabei auf — 27·91°, IV auf — 27·92°, wirklich eine sehr gute Übereinstimmung, wenn wir bedenken, dass wir hier zwei Thermometer haben, welche separat geeicht worden sind. Ausserdem stimmt diese Temperatur genau mit der mittels Abkühlungskurven derselben Cyanmasse in III bestimmten (Fig. 20, S. 481).

Dass durch die geringe Extrapolierung der Dampfspannungskurve des festen Stoffs bis zum wahrgenommenen Tripelpunktsdrucke eine etwas niedrigere Temperatur gefunden wird (— 27·98° anstatt — 27·92°) zeigt, dass die Kurve bei einer etwas zu niedrigen Temperatur liegt. Das Thermometer im Cyan, wie dünn die Cyanschicht auch war, blieb also bei der Erwärmung doch noch ein wenig beim Aussenbade zurück. Höchstens muss die Kurve um den kleinen Betrag von 0·06° nach der höheren Temperatur verschoben werden.

Dampfspannungen

von + 20° bis zum kritischen Punkte, bestimmt im Cailletetrohre.

Die Einrichtung des Erwärmungsdampfbades ist in Fig. 25 abgebildet. Bevor die Einrichtung um das Cailletetrohr gebracht wurde, fand die Füllung mit Cyan statt. Dazu wurde in das obenstehende Ende des evakuierten Rohres ein wenig von dem nach der letzten Methode (S. 480) gereinigten Cyan sublimiert, dann ausgekochtes Quecksilber im Rohr aufsteigen gelassen, das Ganze in der üblichen Weise ins Druckgefäss eingeschraubt und dieses an die Glycerinpumpe befestigt. Mit dem Quecksilber war ein in einem dünnen gläsernen Röhrchen eingeschmolzenes Stäbchen *S* aus weichem Eisen ins Cailletetrohr hineingebracht, welches bei den Bestimmungen mittels eines beweg-

lichen Wechselstromelektromagneten in auf- und abgehender Bewegung gehalten wurde.

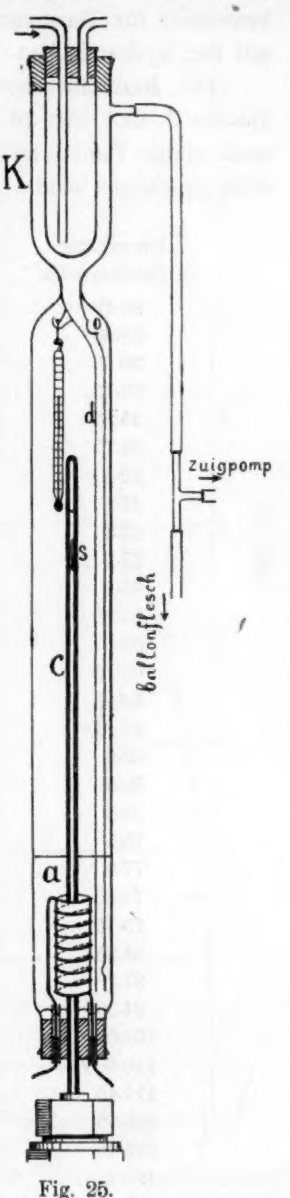


Fig. 25.

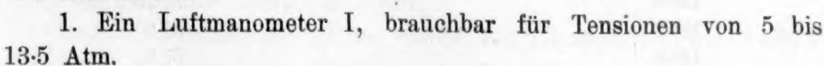
Um die Dampfspannung schon bei niedriger Temperatur (ein wenig oberhalb der Zimmertemperatur) bestimmen zu können, benutzte ich anfänglich als Bad von konstanter Temperatur den Dampf von unter bestimmtem niedrigen Drucke siedendem Äther. Die sich in *a* befindende Kochflüssigkeit war mittels einer Schicht Quecksilber vom Kautschuckstopfen geschieden. Der elektrische Erwärmungsdraht war in der Flüssigkeit angebracht. Von dem dazu dienenden spiralförmig gewundenen Nickelindrahte wurden die Enden durch gut verschlossene Glasröhrchen durch den Stopfen nach aussen geführt (in der Figur ersichtlich). Die Regulierung des Druckes geschah mittels einer grossen (± 60 Liter haltigen) Ballonflasche, welche bis zu einem beliebigen Drucke evakuiert werden konnte.

Der Erwärmungsstrom wurde mittels eines Lampenwiderstandes reguliert.

Der Ätherdampf, welcher durch die Öffnung *o* im Rohre *d* entweichen konnte, kondensierte im Kühler *K*, die entstandene Flüssigkeit strömte durch das Rohr *d*, also ohne mit dem Cailletetrohre in Berührung zu kommen, hinunter. An einem Häkchen war ein Anschützthermometer aufgehängt, dessen Quecksilberreservoir sich auf gleicher Höhe mit der Mitte des Cyanvorrates im Cailletetrohre befand. Die benutzten Thermometer wurden auf Normalthermometer geeicht.

Als Kochflüssigkeiten wurden nacheinander benutzt: Äther, Alkohol, Toluol und Xylol.

Zum Messen des Druckes benutzte ich drei Manometer:



1. Ein Luftmanometer I, brauchbar für Tensionen von 5 bis 13·5 Atm.

2. Ein Luftmanometer II, von 12 bis 28 Atm.

3. Ein Metallmanometer III von Schäffer und Budenberg, brauchbar für Tensionen bis 150 Atm., geteilt in 300°. Es war geeicht mit der hydraulischen Wage.

Die Resultate meiner Dampfspannungsbestimmungen werden in Tabelle 2 und Fig. 26 gegeben, in welcher graphischen Darstellung noch einige Punkte zwischen — 78 und + 11° mit dem Tripelpunkte T dazu gezeichnet sind.

Tabelle 2.

Temperatur in Celsiusgraden	Druck in Atm.	Benutztes Manometer	Druck nach Manometer III
21·15	5·07	I	—
23·85	5·65	I	—
30·05	6·81	I	—
33·75	7·41	I	—
34·35	7·56	I	—
36·75	8·07	I	—
42·10	9·64	I	—
43·8	9·85	I	—
49·5	11·46	I	11·57
51·8	12·18	II	12·16
55·4	13·27	I	13·3
58·25	14·31	II	14·3
59·7	14·79	II	14·8
62·15	15·71	II	15·8
62·55	15·91	II	15·9
65·9	17·20	II	17·25
69·6	18·70	II	18·75
69·9	18·84	II	18·8
70·6	19·27	II	19·3
75·5	21·40	II	21·3
77·0	22·18	II	22·2
78·15	22·81	II	22·7
79·75	23·56	II	23·5
84·25	26·13	II	26·05
87·7	28·14	II	28·05
94·35			31·8
104·05			38·5
110·3			43·2
117·45			49·3
120·05			51·5
123·45			54·7
125·4			56·8
125·6			57·15
126·2			57·6
126·3			57·9
$t_k = 126·55$			$p_k = 58·2$ Atm.

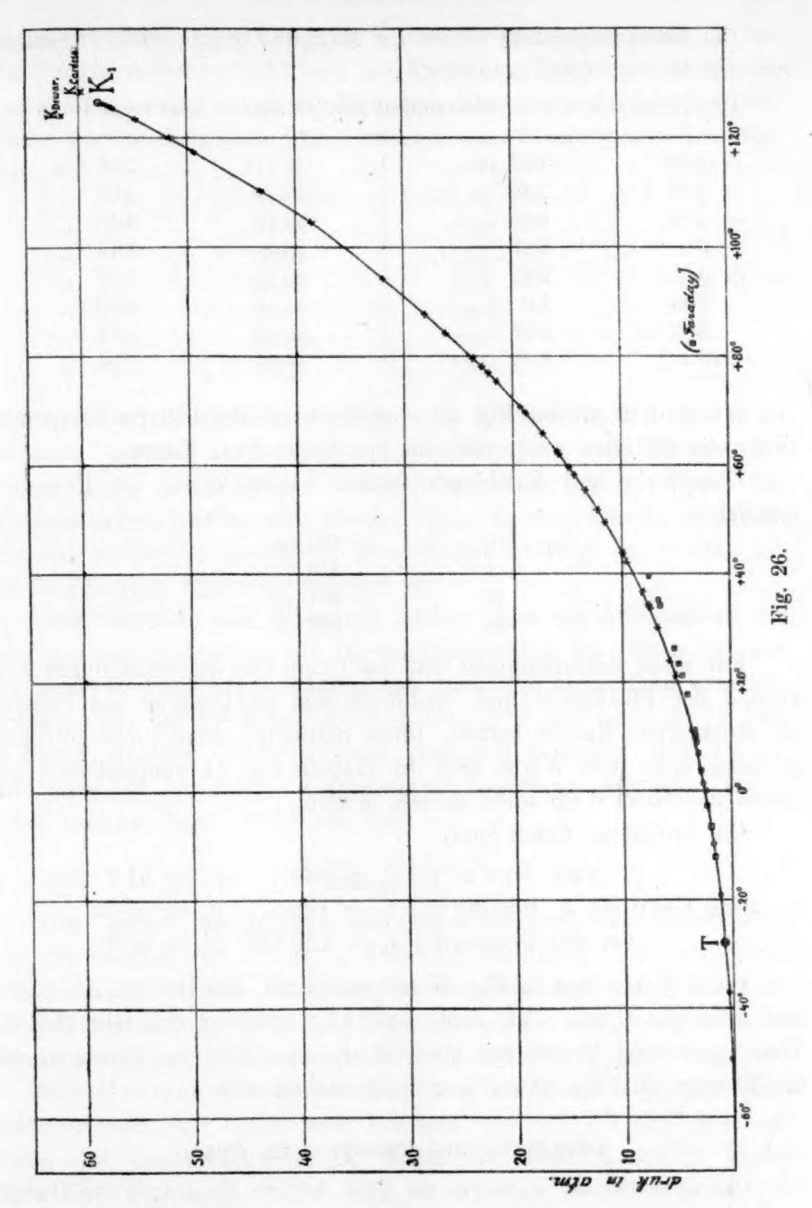


Fig. 26.

Die Vergleichung der von mir und anderen Forschern gefundenen Temperaturen und Tensionen ergab:

Der Siedepunkt bei 76 cm wurde von Chappuis[1]) bei —20·7° gefunden, von mir bei —21·35°.

---

[1]) Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte I, S. 176.

Der Erstarrungspunkt wurde von Faraday[1]) bei —34·4° bestimmt, von mir bei —27·92° gefunden.

Die Tensionen bei verschiedenen Temperaturen sind nach Faraday:

—12·22°	1·53 Atm.	11·11°	3·36 Atm.
— 6·67	1·89 „	17·72	4·00 „
— 2·78	2·20 „	21·11	4·50 „
0·0	2·37 „	23·33	4·79 „
+ 3·61	2·72 „	26·11	5·16 „
6·94	3·0 „	34·16	6·50 „
8·89	3·17 „	35·10	6·64 „
10·0	3·28 „	39·44	7·50 „

Sie sind in meiner Fig. 26 eingezeichnet. Bei höherer Temperatur liegen sie merklich unter der von mir bestimmten Kurve.

Chappuis und Rivière[2]) fanden höhere Werte als Faraday, nämlich:

0°	180 cm
5	215 „
10	257 „
15	307 „

Für diese Bestimmungen war das Cyan vom Stickstoff durch Auskochen der Flüssigkeit und nachfolgendem Sublimieren des Dampfes im evakuierten Raume befreit. Diese Reinigung kann nicht genügend gewesen sein. Die Werte sind in meiner Fig. 24 eingezeichnet und liegen höchstens 6 cm unter meiner Kurve.

Die kritischen Daten sind:

nach Dewar[3]): $t_k = 124°$; $p_k = 61·7$ Atm.
nach Cardoso u. Baume[4]): $t_k = 128·3°$; $p_k = 59·75$ „
von mir bestimmt: $t_k = 126·55°$; $p_k = 58·2$ „

Diese Werte sind in Fig. 26 eingezeichnet. Die Dichten des festen und flüssigen Cyans sind nach Faraday einander ungefähr ähnlich. Weil Cyan beim Festwerden ein viel kleineres Volumen einnimmt wie die Flüssigkeit, kann dieses aber nicht richtig sein.

Löslichkeit des Paracyans im Cyan.

Um zu sehen, ob Paracyan in Cyan löslich ist, wurde die Dampfspannungskurve von Cyan in Gegenwart von Paracyan bestimmt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **56**, 158 (1848).
[2]) Compt. rend. **104**, 1505.
[3]) Jahresber. 1885, S. 60.
[4]) Journ. Chim. Phys. 1912, S. 512.

Weil es überflüssig war, die ganze Kurve zu bestimmen, habe ich nur sechs Punkte zwischen 119° und der kritischen Temperatur bestimmt. Diese stimmen sehr gut mit der Dampfspannungskurve des reinen Cyans überein. Für die kritischen Daten fand ich auch wieder genau dieselben Werte.

Temperatur	Druck in Atm.
119·45	51·25
124·75	56·5
125·55	57·4
126·25	58·05
126·35	58·1
$t_k = 126{\cdot}55$	$p_k = 58{\cdot}2$

Von einer Löslichkeit von Paracyan in Cyan ist also nichts zu bemerken, welches auch wieder vollkommen mit der Theorie der Allotropie von A. Smits in Übereinstimmung ist, nach welcher, wie wir später sehen werden, das flüssige Cyan als eine Flüssigkeit aufzufassen ist, welche an derjenigen Molekülart übersättigt ist, welche gerade in Paracyan stark überwiegend ist.

Auch Cardoso und Baume[1]) fanden, dass die Anwesenheit des Paracyans keinen Einfluss auf die Dampfspannung des Cyans hat. Ich hatte meine Beobachtungen schon gemacht, als ihre Abhandlung erschien. Sie fanden für die kritischen Daten $t_k = 128{\cdot}3^0$ und $p_k = 59{\cdot}75$ Atm. Sie haben offenbar das Cyan nicht genügend gereinigt, weil sie angeben, dass bei der kritischen Temperatur Zersetzung stattfindet. Dieses ist bei reinem Cyan nicht der Fall.

Paracyan.

Diese zweite Modifikation des Cyans ist nach dem Handwörterbuch der Chemie von Dr. H. v. Fehling im Jahre 1829 von Johnston entdeckt worden. Es bleibt bei der Erhitzung des Quecksilber- oder Silbercyanids als eine feste braunschwarze Masse zurück, welche Troost und Hautefeuille[2]) als ein Polymeres des Cyans betrachteten.

Nach Maumené[3]) findet beim Erhitzen des $Hg(CN)_2$ bis 320° keine Änderung statt, und bleibt nach Erhitzen von 320 bis 400° noch ein Viertel des Quecksilbers in der Masse als $Hg(CN)_4$ zurück [dieses würde $Hg(CN)_8$ sein], welches sich bei höherer Temperatur in Quecksilber und Paracyan spalten würde, welches dann die Formel $(CN)_4$ enthält.

[1]) Journ. Chim. Phys. 1912, S. 512.
[2]) Jahresber. 1868, S. 299.
[3]) Jahresber. 1881, S. 320.

Claësson leitet aus der Bildung von Paracyan und Jodium beim Erhitzen des Cyanürjodids $(CNJ)_3$ bei 200 bis 300° ab, dass dem Paracyan die Formel $(CN)_3$ zukommt.

Auch entsteht Paracyan aus Cyangas, wenn dieses durch elektrische Funken zersetzt wird[1]).

Nach Troost und Hautefeuille[2]) ist der Übergang von Paracyan in Cyan ziemlich leicht durch Erhitzen zu erreichen. Bei 860° ist Paracyan gänzlich in gasförmiges Cyan überzuführen, aus welchem Dampfe dann flüssiges Cyan zu kondensieren ist. Der Übergang vom gasförmigen Cyan in Paracyan geschieht nach Troost und Hautefeuille sehr langsam, am besten bei 500°.

Die Dampfspannungen des Paracyans bei verschiedenen Temperaturen sind nach Troost und Hautefeuille:

502°	54 mm	599°	275 mm
506	56 „	601	318 „
559	123 „	629	868 „
575	129 „	641	1310 „
587	157 „		

Diese Werte, in einer PT-Figur graphisch dargestellt, liefern gar keine fliessende Kurve. Das ist ja auch nicht zu erwarten, weil nach Troost und Hautefeuille selbst über 550° Zersetzung in Kohlenstoff und Stickstoff eintritt, und sie zur Bestimmung der Cyanspannung die durch Analyse bestimmte Quantität Stickstoff von der totalen Gasmasse abzogen.

Ich habe versucht, diese Bestimmungen zu kontrollieren.

Darstellung des Paracyans.

Von einem Teile der bei der Cyandarstellung aus Quecksilbercyanid zurückgebliebenen Masse wurde das Quecksilber möglichst vollständig abgegossen und das übrige in das Gefäss *d* des hartgläsernen Apparates der Fig. 27 gebracht. In diesem Apparate ist *m* ein geschlossenes Manometer, welches später benutzt wird, *E* ein elektrischer Ofen; *e* ist mit einem cyanhaltigen Vorratsgefäss verbunden.

Zuerst wurde der Apparat mittels einer Gaede-Pumpe evakuiert, dann der elektrische Ofen bis 450—500° erhitzt und ein Strom Cyangas während einiger Stunden über das erhitzte Paracyan geleitet. Das verflüchtigte Quecksilber wurde vom Cyangasstrome mitgeführt und

[1]) Berthelot, Compt. rend. **82**, 1369; Jahresber. 1876, S. 165.
[2]) Compt. rend. **66**, 735 u. 795 (1868).

setzte sich in a ab. Die Quantität desselben war äusserst gering. Das entweichende Cyangas wurde in einer Leuchtgasflamme unschädlich gemacht. Unter Durchführen des Cyans wurde abkühlen gelassen, dann b abgeschmolzen, evakuiert und c abgeschmolzen.

Das Gefäss d wurde in ein Bad von Kalium-Natriumnitrat von 400° getaucht; der Druck stieg schnell bis 10·3 cm an und blieb während 10 Minuten konstant. Nach Entfernung des Nitratbades sank der Druck bis 0·65 cm, welcher auch während 10 Minuten unverändert blieb. Bei — 80° betrug er 0·12 cm. Nach Erwärmung bis Zimmertemperatur stieg er wieder bis 0·65 cm, bei 400° war er 10 cm. Wurde

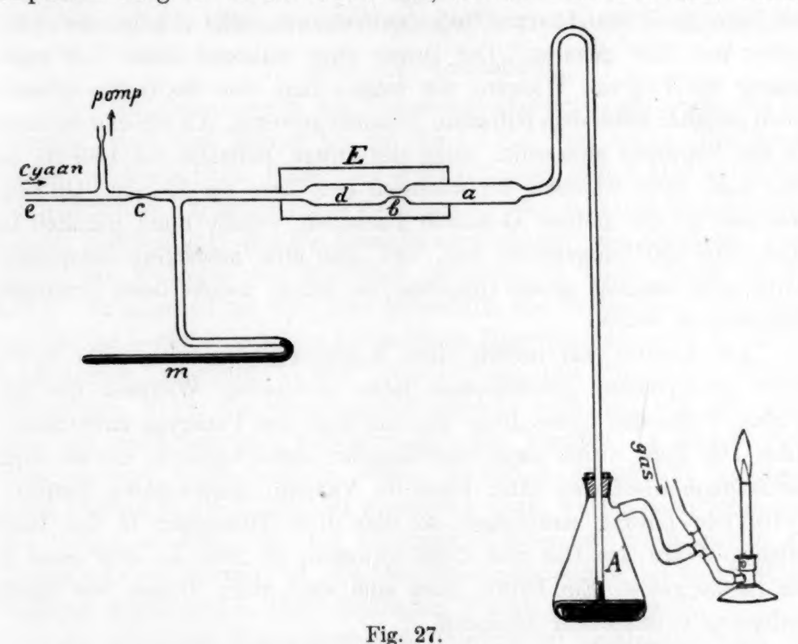


Fig. 27.

das Gefäss mit Paracyan bis 500° erhitzt und das entwickelte Gas durch die Gaede-Pumpe weggesogen (zu diesem Zwecke wurde die Verbindung mit der Gaede-Pumpe nicht abgeschmolzen, sondern mittels eines Hahnes und dickwandigen Schlauches bewirkt), so war der Druck viel kleiner und stieg nur äusserst langsam an. Bei 512° stieg er während 3 Stunden nur bis 4·4 cm.

Aus diesem Verhalten geht hervor, dass Paracyan, welches während einiger Zeit bei ± 500° mit gasförmigem Cyan von 1 Atm. in Berührung war, und welches dann in diesem Dampfe abgekühlt worden ist, beim Erwärmen eine beträchtliche Menge Gas freigibt und diese beim

Abkühlen wieder aufnimmt. Wurde jedoch das entweichende Gas entfernt, so stellte sich der Druck nur äusserst langsam ein. Troost und Hautefeuille hatten auch schon bemerkt, dass Paracyan imstande ist, Cyan zu adsorbieren.

Um die Dampfspannung des Paracyans zu bestimmen und um eine Übersicht über die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zu bekommen, erhitzte ich die Masse während eines Tages auf 500° und sog dann den Dampf weg und wiederholte dieses dreimal. Am vorletzten und letzten Tag stieg der Druck von 0·6 bis 0·8 cm an. Dann wurde das Paracyan, ohne den Apparat wieder zu evakuieren, während 32 Tage (± 7 Stunden pro Tag, später auch über Nacht) auf 500°, später auf 520° gehalten. Der Druck stieg während dieser Zeit regelmässig bis 11·2 cm. Während der letzten Tage war das Gefäss offenbar nicht gänzlich unter dem Nitratbad getaucht gewesen. Als ich es dann tiefer in das Nitratbad eintauchte, stieg der Druck plötzlich bis 15·9 cm an, und sank dann während der nächsten drei Tage bis 15·1 cm. Offenbar war also in der kleinen Quantität Paracyan, welche nicht gänzlich im Bade von 520° eingetaucht war, und also eine niedrigere Temperatur hatte, eine ziemlich grosse Quantität Gas gelöst, welche beim Erwärmen ausgetrieben wurde.

Am Apparat war mittels eines Kapillarröhrchens ein nicht in der Figur gezeichnetes geschlossenes Rohr verbunden. Während der Erhitzung füllte sich dieses Rohr also mit dem aus Paracyan entwichenen Gase. Das Rohr wurde dann beim Kapillar abgeschmolzen, die am Rohr entstandene Glasspitze unter einer im Vakuum ausgekochten Natriumhydroxyde-Lösung zerbrochen, so dass diese Flüssigkeit in das Rohr aufstieg. Wäre das Gas nur Cyan gewesen, so hätte es sich ganz in der Lauge gelöst. Ein Drittel löste sich aber nicht. Dieses war durch Zerlegung entstandener Stickstoff.

Aus diesen Bestimmungen ging deutlich hervor, dass während der Gleichgewichtseinstellung eine so weitgehende Zerlegung des Cyans oder Paracyans stattfand, dass nicht auf ein zutrauenswertes Resultat zu hoffen war. Die Untersuchungen wurden deshalb nicht weiter in dieser Richtung fortgesetzt.

Wohl habe ich versucht, den von Troost und Hautefeuille wahrgenommenen Übergang vom Cyan in Paracyan — am besten bei 500° — zu kontrollieren. Dazu leitete ich einen langsamen Strom Cyangas von 1 Atm. durch ein im elektrischen Ofen auf 500° erhitztes hartgläsernes Gefäss, das gänzlich mit Glassplittern angefüllt war, um eine grosse Berührungsoberfläche zu haben, und das mit einem offenen

Quecksilbermanometer verbunden war. Wurde der Cyanstrom abgeschlossen und das Gefäss eine längere Zeit auf 500° erhalten, so blieb der Druck konstant. Hätte sich das Cyan in Paracyan umgewandelt, so hätte sich der Druck erniedrigen müssen. Das Gefäss und die Glassplitter wurden kaum merkbar bräunlich gefärbt. Wenn also eine Bildung des Paracyans stattgefunden hatte, so war doch die Quantität äusserst gering.

Auch Platinaasbest als Katalysator konnte keine bessere Paracyanbildung hervorrufen.

Anwendung der Theorie der Allotropie auf das System Cyan.

TX- und PT-Vorstellung.

Die Dampfspannungen des Paracyans, obgleich nicht genau zu bestimmen, sind viel kleiner als die des Cyans. Von einem Übergangspunkte ist keine Rede. Diese zwei Modifikationen stehen also unter dem Dampfdruck im Verhältnis der Monotropie. Es zeigt sich aber hier die interessante Erscheinung, dass die Dampfspannungskurve des flüssigen Cyans durch das Eintreten der kritischen Erscheinung nicht weiter als bis 126·5° fortzusetzen ist und also keinesfalls die Fortsetzung sein kann von der ins metastabile Gebiet fortgesetzten Dampfspannungskurve des geschmolzenen Paracyans, in der Voraussetzung, dass Paracyan nicht zerlegt würde, bevor der Schmelzpunkt erreicht wäre und wir also wirklich von geschmolzenem Paracyan sprechen könnten. In diesem Falle wird es sehr wahrscheinlich, dass, wo diese unterkühlte Schmelze nicht kontinu in die Flüssigkeit übergehen kann, welche beim Schmelzen des Cyans entsteht, und bei niedriger Temperatur keine zweite Art flüssigen Cyans bekannt ist, die Dampfspannungskurve des unterkühlten flüssigen Paracyans in einen kritischen Punkt endigen wird.

Die Annahme dieses kritischen Punktes ist erklärlich, wenn wir die Theorie der Allotropie anwenden. Einfachheitshalber werden wir hier die Voraussetzung machen, dass das Pseudosystem des Cyans binär ist und sich verhält wie das System Äther-Anthrachinon[1]), also zwei kritische Endpunkte aufweist.

Mittels einer TX-Projektion wird dieses Verhalten deutlich. (Fig. 28.)

In dieser Figur sind a und b die Schmelzpunkte der Molekülarten α- und β-Cyan. Die Koexistenz der vier Phasen G_1, L_1, S_1 und S_2 habe ich nicht mittels eines Eutektikums angegeben, weil wahrscheinlich β-Cyan (woraus Paracyan hauptsächlich besteht) ein Polymer von

[1]) A. Smits, Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam. Mai 1913.

α-Cyan (woraus Cyan hauptsächlich besteht) ist und bei Annahme eines Eutektikums die feste Phase weniger der polymeren Molekülart enthalten würde als die Gasphase. Ich habe deshalb das Vierphasengleichgewicht bei einer Temperatur zwischen den Schmelzpunkten von α- und β-Cyan angenommen.

Der Dreiphasenstreifen, welcher sich von G_1, L_1, S_2 aus nach höherer Temperatur fortsetzt, schneidet die kritische Kurve Kpq usw.

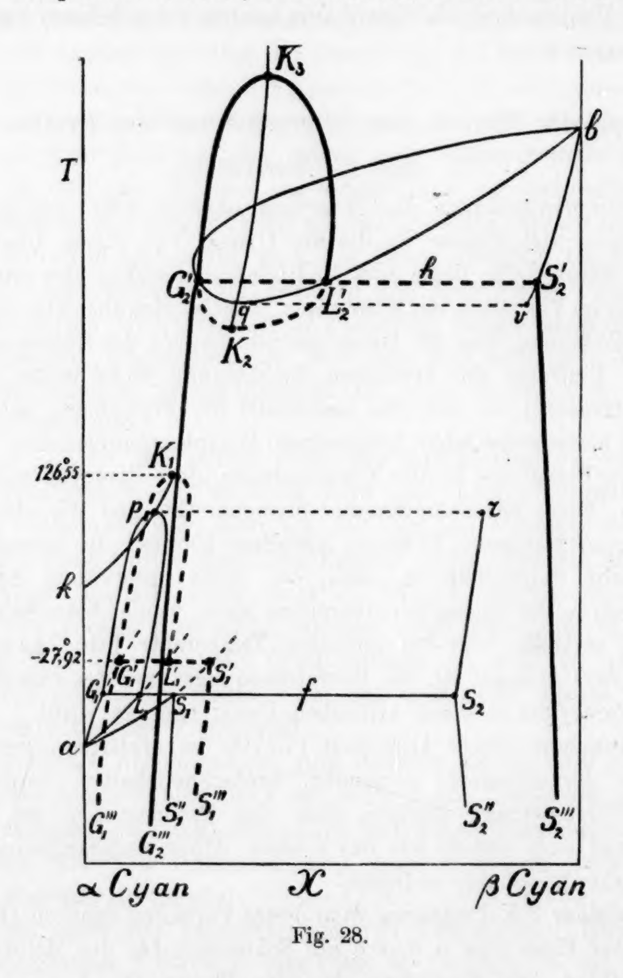


Fig. 28.

zuerst im Punkte p und später in q. Diese zwei Punkte sind die kritischen Endpunkte des Pseudosystems Cyan. Flüssigkeit und Dampf werden identisch in Koexistenz mit der festen Phase in r bzw. in v.

Zugunsten der Annahme, dass Cyan zum Typus Äther-Anthrachinon

gehört, zeugt der riesige Unterschied der Schmelzpunkte des Cyans und des Paracyans (der letztere durch Zerlegung selbst nicht bestimmbar) und die Unlöslichkeit von Paracyan im flüssigen Cyan (s. S. 491).

Betrachten wir jetzt den Dreiphasenstreifen und die Flüssigkeit-Dampf-Fläche bei höherer Temperatur, so werden die Kurven für das innerliche Gleichgewicht in Dampf und Flüssigkeit, welche in der Flüssigkeit-Dampf-Fläche liegen, den Dreiphasenstreifen in zwei Punkten L_2' und G_2' schneiden müssen, so dass, weil im binären System L_2' und G_2' sich im Gleichgewichte befinden mit der festen Phase S_2' (auf der Kurve bS_2'), sich auch diese feste Phase S_2' in innerlichem Gleichgewichte befinden muss. Die Temperatur der Dreiphasenkoexistenz G_2', L_2', S_2' ist also die Temperatur des unären Schmelzpunktes des Paracyans.

Ausserdem sehen wir, dass, weil die Flüssigkeit-Dampf-Fläche begrenzt ist durch die kritische Linie, die darin liegende innerliche Gleichgewichtskurve — welche nicht nach niedrigen Temperaturen laufen kann, weil dann zwei Arten flüssigen Cyans bestehen würden — eine geschlossene Kurve sein muss mit den kritischen Endpunkten K_3 und K_2. K_3 bedeutet den kritischen Punkt, welcher erreicht wird beim Erwärmen des geschmolzenen Paracyans. K_2 aber deutet hin auf ein Kritischwerden von Flüssigkeit und Dampf, entstanden durch Unterkühlung des geschmolzenen Paracyans.

Aus obenstehenden Betrachtungen wird es deutlich sein, dass von S_2' aus eine Kurve S_2', S_2''' die Zusammensetzung des bei verschiedenen Temperaturen in innerlichem Gleichgewichte befindlichen Paracyans angibt, im Gleichgewichte mit dem Dampfe G_2', G_2'''.

Der Dreiphasenstreifen aG_1, aL_1, aS_1 wird gleichfalls nach aG_1' und aL_1' von der Flüssigkeit-Dampf-Fläche durchschnitten, welche Fläche begrenzt wird durch die Dampfspannungskurve ak vom α-Cyan und durch die kritische Kurve, welche über kpq bis zum kritischen Punkte K_3 vom β-Cyan läuft. In dieser Flüssigkeit-Dampf-Fläche liegt die innerliche Gleichgewichtskurve $G_1'\,K_1\,L_1'$, welche gleichfalls wegen der Gestalt der Flüssigkeit-Dampf-Fläche bei K_1 geschlossen sein muss. K_1 ist der kritische Punkt des Cyans, von mir gefunden bei einer Temperatur von 126·55° und einem Drucke von 58·2 Atm.

Diese innerliche Gleichgewichtskurve für Flüssigkeit und Dampf durchschneidet den Dreiphasenstreifen in G_1' und L_1', so dass mit diesen Phasen die feste Phase S_1' im Gleichgewichte ist. Die Temperatur dieser Durchschneidung ist der unäre Schmelzpunkt des Cyans, unter dem Dampfdrucke von mir gefunden bei —27·92° und 55·5 cm.

Dieser Schmelzpunkt ist metastabil. Von S_1' aus läuft die innerliche Gleichgewichtskurve des festen Cyans: $S_1' S_1'''$ im Gleichgewichte mit dem Dampfe $G_1' G_1'''$.

Flüssiges Cyan ist nach dieser Darstellungsweise eine Lösung, welche übersättigt ist mit β-cyanreichen Mischkristallen $S_2 r$, welches in Übereinstimmung ist mit der Tatsache, dass die Anwesenheit von Paracyan gar keinen Einfluss auf die Dampfspannung des flüssigen Cyans hat.

Die PT-Projektion der Raumfigur wird vorgestellt durch Fig. 29.

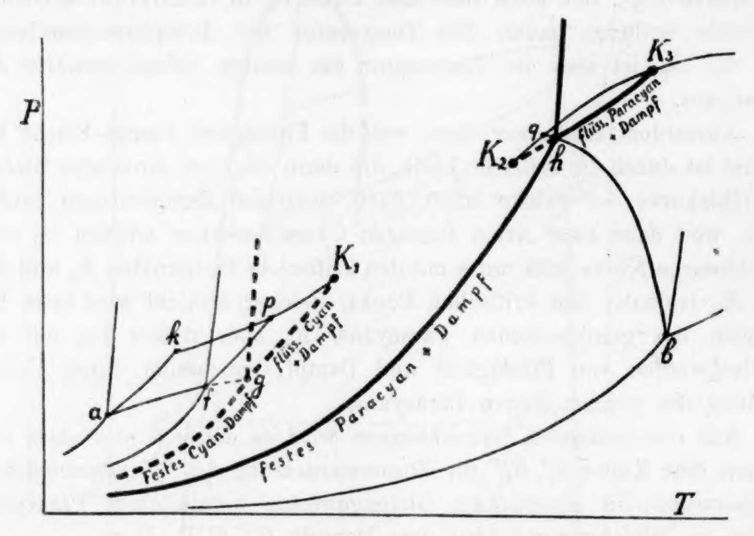


Fig. 29.

Die Buchstaben stimmen mit den in der TX-Projektion gebrauchten überein. Die stark gestrichenen Kurven bedeuten, wie in den vorhergehenden Figuren, die Dampfspannungen der sich im innerlichen Gleichgewichte und der sich paarweise miteinander im Gleichgewichte befindenden Phasen. Sie bilden, wenn wir alle Kurven des binären Systems weglassen, die PT-Figur eines monotropen Stoffes, bei welchem in der Dampfspannungskurve der Flüssigkeit zwischen den Schmelzpunkten h und g (der stabilen bzw. der metastabilen Phase) eine Lücke vorkommt durch das Eintreten der kritischen Erscheinung, sowohl beim Erwärmen der geschmolzenen metastabilen Phase, wie bei Abkühlung der unterkühlten Schmelze der stabilen Form.

Es ist, wie gesagt, nicht wahrscheinlich, dass die von mir gefundene Erhöhung des Erstarrungspunktes des Cyans durch schnelle Abkühlung

der Flüssigkeit der im flüssigen Cyan vorkommenden Molekülart, aus welcher Paracyan hauptsächlich besteht (β-Cyan), zugeschrieben werden muss, weil der Übergang der beiden Molekülarten α- und β-Cyan ineinander sehr schwer stattfindet laut den mit Paracyan ausgeführten Experimenten. Wahrscheinlich wird die genannte Erhöhung des Erstarrungspunktes durch die Anwesenheit einer dritten Molekülart γ-Cyan verursacht. Weil aber von einem Zusammenhang zwischen γ-Cyan und den beiden anderen Molekülarten nichts bekannt ist, muss auf eine weitere theoretische Betrachtung verzichtet werden.

Enschede (Holland), Experimentelle Arbeit im Anorg. Chem. Labor. der Universität Amsterdam.

Eine neue Anordnung des periodischen Systems der Elemente.

Von

Hugo Stintzing.

(Vorläufige Mitteilung aus dem Phys.-chemischen Institut der Universität Giessen.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 3. 16.)

A. Werner[1]) hat, in Erkenntnis der allen bisherigen Anordnungen des Periodischen Systems anhaftenden Mängel, eine neue Anordnung vorgeschlagen. Einen wesentlichen Nachteil hat diese Anordnung insofern, als sie die bewährten Familiendoppelgruppen nicht mehr erkennen lässt. Ihre Stärke ist die bessere Einfügung der Eisengruppe und der seltenen Erden, insbesondere aber, wie mir scheint, die Darstellung des Perioden-Gesetzes durch die Reihe

$$3, \quad 3 + 1 \times 5, \quad 3 + 1 \times 5 + 2 \times 5 \text{ usf.}$$

Die hier vorzuschlagende Anordnung vereinigt die Werner-Perioden mit der alten Familiengruppierung und gründet sich in doppelter Weise auf die Wernersche Reihe in der allgemeinen Form:

$$3, \quad 3 + 1a, \quad 3 + 1a + 2a, \quad \ldots\ldots$$

Dieselbe Reihe, nur mit einem grösseren Wert von a, erhält man nämlich, wenn man die mittleren Differenzen der Atomgewichte je zweier korrespondierender (Zwillings-)Elemente der verschiedenen Doppelperioden in einer Reihe entwickelt. Nach Werner gibt es (siehe Tabelle 1) vier solcher Doppelperioden. Das Anfangsglied der Reihe ist die Differenz: $He - H$ oder $4 - 1 = 3$, also dasselbe wie bei obiger Reihe.

Nachstehende Tabelle 1 enthält die Mittelwerte aus den Differenzen sämtlicher Zwillingselemente der Perioden. Also z. B. für $Na - Li$, $Mg - Be$, $Al - B$, ... bis $A - Ne$ gleich 16·2 für die kleine Doppelperiode.

---

[1]) Neuere Anschauungen, 3. Aufl. 1913, S. 7 ff.

Tabelle 1.

Mittlere Differenz der Atomgewichte der Zwillings-Elemente.

Periode	Zwillings-Typus	Empirische mittlere Differenz	Reihenentwicklung	Berechnete mittlere Differenz
Unbekannt	—	—	—	—
Vorperiode	$He - H$	3	3	= 3
1. Kleine	$Na - Li$	16·2	$3 + 1 \times 14$	= 17
2. „	$K - Na$			
1. Mittlere	$Rb - K$	45·5	$3 + 1 \times 14 + 2 \times 14$	= 45
2. „	$Cs - Rb$			
1. Grosse	$? - Cs$ / $[Ra - Ba]$	88·3	$3 + 1 \times 14 + 2 \times 14 + 3 \times 14$	= 87
2. „	—	—	—	—

Die Übereinstimmung der empirischen und der mittels der Reihe berechneten Werte ist völlig befriedigend, namentlich da man die Zahl 88·3 infolge zahlreicher fehlender Glieder in der zweiten grossen Periode als ungenau bezeichnen muss.

Diese beiden Reihen geben nun eine Möglichkeit, den von Werner[1]) abgelehnten Versuch zu erneuern, ein einheitliches Abstammungsgesetz der Elemente aufzustellen. Allerdings wird die geometrische Betrachtung ein dualistisches Gesetz ergeben. Es dürfte auch am natürlichsten sein, die sämtlichen Elemente nicht von einem Urelement abzuleiten, sondern von je einem positiven und negativen Urtypus. Dies sind Wasserstoff und der unbekannte Prototyp der negativen Elemente[2]), welchen Mendelejeff[3]) bereits voraussagte. Oder will man nicht mit dieser Unbekannten rechnen, so kann man den Sauerstoff als den negativen Ausgangsstoff ansehen (oder es liesse sich das Radikal OH' im elektrochemischen Sinne als das Gegenelement zu H ansehen).

Einer wichtigen Forderung des periodischen Gesetzes wird zweifellos genügt, wenn die Elemente in einer ununterbrochenen Kette nach steigendem Atomgewicht einander folgen (Ausnahme der bekannten vier Unstimmigkeiten beim $Te - J$ usw.). Dies wird bei den älteren Anordnungen bisweilen durch spiralenartige Führung der Kette auf einer Zylinderfläche erreicht. Wird die letztere aufgerollt, so erscheinen die Horizontalkolumnen dann schräg[4]).

---

[1]) Loc. cit. S. 2.

[2]) Werner, loc. cit. S. 8.

[3]) Ebenda zitiert S. 11.

[4]) Siehe z. B. Remsen-Seubert Anorg. Chem., 3. Aufl. 1906, S. 165 u. Tafel II.

Tabelle 2.

Periodisches System nach A. Werner.

(Aus Werners Neuere Anschauungen.)

H																
Li																
Na																
K	*Ca*															
Rb	*Sr*															
Cs	*Ba*	*La*	*Ce*	*Nd*	*Pr*	?	*Sm*	*Eu*	*Gd*	*Tb*	*Ho* ?	*Dy*	*Er*	*Tu*	*Yb*	*Lu*
?	*Ra*	?	*Th*	?	?	?	?	?	*U*	?	?	?	?	?	?	?

Die Wernersche Anordnung[1]) genügt dieser Anforderung am wenigsten. Ja, klaffende Lücken (siehe Tabelle 2), welche zwischen *Li* ... *Be*, *Na* ... *Mg*, *Ca* ... *Sc* usw. erscheinen, trennen diese und andere nah verwandte Elemente (*Mg* ... *Ca*) zu Unrecht. Dies wird in der neuen Anordnung vermieden, die aus dem Bestreben, die Lücken zu schliessen, zunächst entstand und sich infolgedessen aus der Wernerschen Anordnung ableitet.

Die neue Anordnung ist kurz folgendermassen zu erhalten: Man trage die Elemente etwa als Knoten auf einen Faden auf, die Abstände der Knoten langsam vergrössernd, entsprechend der Zunahme der mittleren Atomgewichtsdifferenz aufeinander folgender Glieder der Elemente[2]):

1·85 2·41 2·47 2·51 2·56

für die betreffenden Perioden.

Diesen Faden wickle man spiralenartig auf dem Mantel eines Rotationskörpers (Fig. 2) ab, und zwar so, dass die Knoten der Zwillingselemente etwa untereinander zu liegen kommen. Die Gestalt des Rotationskörpers bedingt die Wernersche Reihe. Sollen bei nahezu gleichem Abstand der Elemente auf der Spirale nach jeder Doppelperiode eine Anzahl neuer Elemente eingeschaltet werden, so muss die Peripherie (proportional dem Radius) der Spirale dem Vermehrungsgesetz entsprechend vergrössert werden. Man erhält somit die Sprungfederform, die Fig. 2 in Ansicht darstellt.

Die Projektion der Sprungfederkurve (Fig. 1) ist die eigentliche und für das Papier allein brauchbare Form der neuen Anordnung, die uns nun näher beschäftigen soll[3]).

---

[1]) Ebenda S. 7.

[2]) Werner, Neuere Anschauungen, S. 8 und 9.

[3]) Rein äusserlich ähnelt diese Anordnung einer von Loew in der Zeitschr.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Periodisches System nach A. Werner.

(Aus **Werners** Neuere Auschauungen.)

														?	*He*
									Be	*B*	*C*	*N*	*O*	*Fl*	*Ne*
									Mg	*Al*	*Si*	*P*	*S*	*Cl*	*A*
Sc	*Ti*	*V*	*Cr*	*Mn*	*Fe*	*Co*	*Ni*	*Cu*	*Zn*	*Ga*	*Ge*	*As*	*Se*	*Br*	*Kr*
Y	*Zr*	*Nb*	*Mo*	*Np* ?	*Ru*	*Rh*	*Pd*	*Ag*	*Cd*	*Jn*	*Sn*	*Sb*	*Te*	*J*	*Xe*
Ct ?	?	*Ta*	*W*	?	*Os*	*Ir*	*Pt*	*Au*	*Hg*	*Tl*	*Pb*	*Bi*	?	?	?
?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?

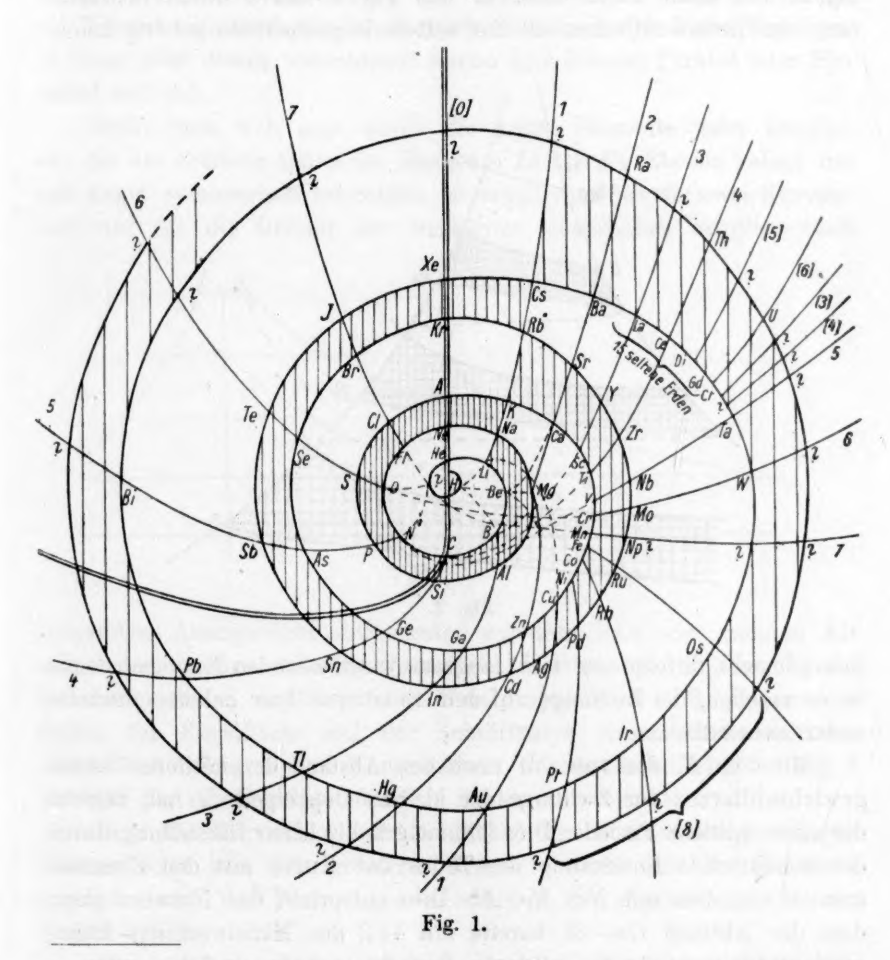


Fig. 1.

---

f. physik. Chemie 23, 3 (1897) gegebenen graphischen Darstellung des periodischen Systems in einer archimedischen Spirale, welche jedoch die Familien völlig zerreisst.

Das Gesetz von **Werner** bedeutet genetisch gesprochen: Nach jeder Doppelperiode entwickelt sich eine nach diesem Gesetz wachsende Anzahl neuer Varianten. Nach den beiden Vorperioden oder besser nach der die Urtypen *H* und *Neg* sowie das vermittelnde *He* enthaltenden Vorperiode, treten die vier neuen Varianten des Wasserstoffs *Li*, *Be*, *B*, *C* auf und die Varianten *N*, *O*, *F* des negativen Typs, sowie wieder *Ne* zum Übergang.

Dann wiederholen sich die Elemente durch ihre Zwillinge *Na*, *Mg*, *Al* ... Diese Paare sind in den Fig. 1 und 2 durch Schraffierung der Zwischenflächen als zur selben Doppelperiode gehörig kennt-

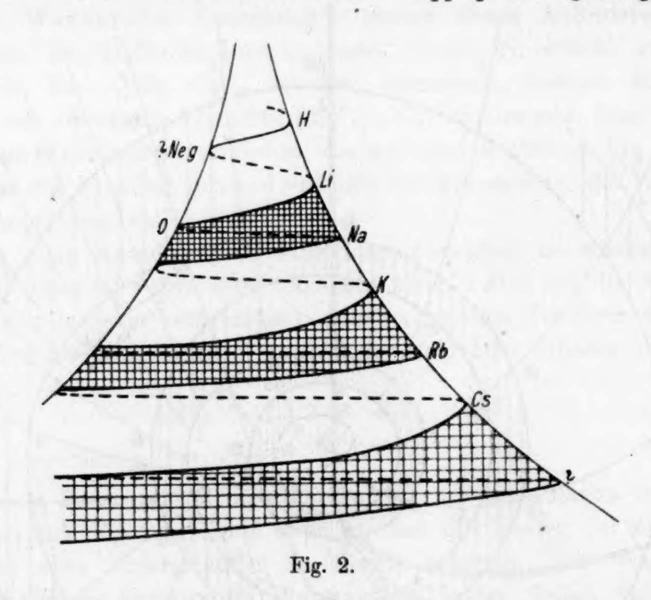


Fig. 2.

lich gemacht. Infolge der sich langsam vergrössernden Knotenabstände ist es möglich, die Zwillinge auf dem Rotationskörper nahezu untereinander anzuordnen.

Mit dem *K*, das vom *Na* noch den Abstand der mittleren Atomgewichtsdifferenz der Zwillinge der kleinen Doppelperiode hat, beginnt die erste mittlere Periode. Dies kommt graphisch zur Darstellung durch die zunehmende Entfernung des Teiles der Kurve mit den Eisenelementen von dem mit *Na*, *Mg*, *Al*. Dies entspricht der Notwendigkeit, dass der Abstand *Ge—Si* bereits mit 44·2 den Mittelwert der Atomgewichtsdifferenz für die mittleren Perioden nahezu erreichen muss.

Die Projektion zeigt auf der Strecke *K* bis *Ge* eine bedeutende Anhäufung von Elementen. Im Raume ist diese Anhäufung nicht vor-

handen, was man in der Ansicht (Fig. 2, S. 504) in Gestalt eines steileren Abfalles der Kurve an dieser Stelle der Mantelfläche sieht. Dies ist eine geometrische Konsequenz, wenn man bei zunehmender Gliederzahl die Zwillinge übereinander anordnen will. Man lasse einfach die Schnur entsprechend auf der Mantelfläche sinken. Inwiefern die Stellung der Zwillinge noch zu modifizieren ist, ergibt das neue Deszendenzgesetz in den Familien (vgl. Tabelle 1, S. 501).

Dieses aus Mittelwertsrechnung rein empirisch gefundene Gesetz drängt sich bei Voraussetzung der Rotationsfläche auch dem Auge auf. Nimmt man einfachheitshalber als Rotationskörper einen Kegel an, so bildet jede diesen schneidende Ebene eine Ellipse, Parabel oder Hyperbel mit ihm.

Denkt man sich nun durch die ersten Elemente jeder Familie, also die der obersten Reihe der Elemente *Li* bis *Fl*, Ebenen gelegt, die den Kegel symmetrisch schneiden, so erhält man jeweils zwei Kurvenäste, auf die die Glieder der bekannten chemischen Familien nach

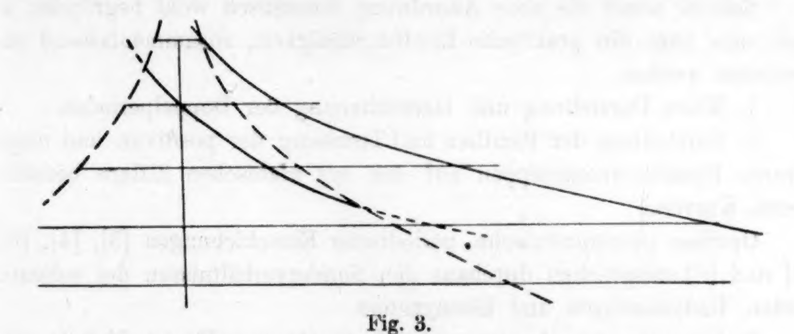


Fig. 3.

steigendem Atomgewicht abwechselnd auf den einen oder anderen Ast aufgetragen werden. Alle Familienmitglieder liegen also in einer Ebene, die der positiven und negativen Untergruppen auf entgegengesetzten Seiten der Kegelfläche auf der Schnittkurve dieser Ebene mit der Mantelfläche. Die beiden Enden dieser Schnittkurven sind in Fig. 1 mit den für die Familien üblichen Zahlen versehen.

Dass die Kurvenäste auf der Fläche des Rotationskörpers liegen können, folgt aus dem grösseren Werte $a = 14$ der Familienkurve gegen $a = 5$ der Periodenkurve, welchen die allgemeine Reihe auf S. 503 erhält.

Eine einfache Konstruktion in der Projektionsebene erhält man, in Fig. 3 zu sehen, durch Parallelverschiebung der Familienkurve. In Wahrheit wird letztere den Maßstab liefern für die Ordinatenachse (Ro-

tationsachse), also auch die Steilheit der Rotationsfläche. Deutlich geht aber auch aus dieser rohen Konstruktion hervor, dass die Zwillinge schräg untereinander liegen müssen, wie dies Fig. 1 erkennen lässt.

Es verträgt sich also das genetische Gesetz der Familiendeszendenz mit der durch das allgemeinere Periodengesetz bedingten Form der Fläche. Die Schräganordnung der Familienäste in Verbindung mit dem (durch die Zunahme der Atomgewichtsdifferenzen der Zwillingselemente bei Beginn einer neuen Doppelperiode bedingten) grösseren Abstande lässt den für die Einordnung der Eisengruppe und der seltenen Erden nötigen Raum frei werden und kommt gleichzeitig dem Bedürfnis nach, die an Zahl geringeren Metalloide auf einen kleineren Teil der Oberfläche des Rotationskörpers zu verteilen.

Es ist andererseits nicht ganz willkürlich, dass die Elemente der Edelgase als vermittelnde, völlig inaktive Stoffe auf einem gerade abfallenden, einseitigen Ast zu liegen kommen. Bilden sie doch, von ihrer Sonderstellung abgesehen, jeweils den Schluss der Perioden[1]).

Scheint somit die neue Anordnung theoretisch wohl begründet, so soll nun kurz die praktische Leistungsfähigkeit, zusammenfassend angedeutet werden:

1. Klare Darstellung und Hervorhebung der Doppelperioden.

2. Darstellung der Familien und Trennung der positiven und negativeren Familienuntergruppen auf den mit arabischen Ziffern bezeichneten Kurven.

Gewisse unsymmetrische, periodische Einschiebungen [3], [4], [5], [6] und [8] entsprechen durchaus den Sonderverhältnissen der seltenen Erden, Radioelemente und Eisengruppe.

3. Die neue Anordnung gestattet durch eine Fläche Metalle und Nichtmetalle scharf zu trennen (Dopellinie), soweit eine solche Trennung in Wirklichkeit durchführbar ist.

4. Ganz allgemein zeichnet sich die Anordnung durch möglichste Symmetrie aus und dementsprechend weitgehende Möglichkeit, Kontraste darzustellen, wie unter 2 und 3 gesagt wurde.

5. Will man an den Wertigkeitsbegriffen festhalten, so gruppieren sich die minimalen bzw. maximalen Valenzen um die nur vierwertig reagierenden Elemente der *C—Si* Familie, auf deren Ast sich steigende und fallende Wertigkeit begegnen.

6. Die neue Anordnung dürfte somit die Vorzüge sämtlicher bis-

---

[1]) Hierin deckt sich die Neuanordnung mit der von Kossel, der den Edelgasen aus anderen Gründen eine zentrale Sonderstellung einräumt. Die Arbeit von Kossel erschien (nach der Einlieferung dieser) in Ann. d. Phys. **49**, 229 (1916).

heriger Systeme in sich vereinigen, ohne deren Nachteile zu besitzen, darüber hinaus noch eine Reihe neuer Vorzüge besitzen (Punkte 1, 3 und 4).

Die praktische Fruchtbarkeit bei der weiteren Anwendung im einzelnen, der Vorhersage neuer Elemente, der gedächtnismässigen Einprägung u. a. zu zeigen, sowie die Fühlungnahme zu der umfangreichen Literatur, muss einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben[1]). Hierbei dürfte sich vielleicht das Bild, das ohne strenge Konstruktion mit primitiven Mitteln hergestellt ist[1]), noch etwas ändern. Vielleicht lässt sich der Rotationskörper für die Praxis durch den Kegel, die Kurvenäste durch geradlinige Strahlen ersetzen. Die Sprungfederform dürfte indessen massgebend bleiben.

---

[1]) Verfasser befindet sich in Feuerstellung auf dem östlichen Kriegsschauplatz.

Bücherschau.

Lehrbuch der Metallographie. Chemie und Physik der Metalle und ihrer Legierungen von G. Tammann. XVIII + 390 Seiten, mit 205 Figuren im Text. Leipzig und Hamburg, Voss 1914. Preis brosch. M. 19.—, geb. M. 20.—.

Wie bekannt, hat der verdiente Verfasser sich und eine Anzahl Schüler seit vielen Jahren mit dem Studium der Metalle und ihrer Legierungen beschäftigt und die erhaltenen Resultate jeweils in einzelnen Abhandlungen in der Fachpresse veröffentlicht. Der vorliegende Band hat in erster Linie den Zweck, diese einzelnen Arbeiten in gemeinsamer Darstellung zusammenzustellen.

Hierzu sind dann noch diejenigen Forschungen genommen worden, die dem Verfasser als die wichtigsten für die Zusammenfassung des ganzen Gebietes erschienen. So hat er in dem vorliegenden Werke zunächst die Einstoff- und sodann die Zweistoffsysteme ausführlich behandelt. Für die Dreistoffsysteme ist nur eine kurze Darstellung übrig geblieben.

Wer von der Überschrift Lehrbuch beeinflusst an das Werk mit der Erwartung geht, eine mit Rücksicht auf die Einführung des Anfängers in das Gebiet geschriebene allgemeine Darstellung zu finden, wird sich enttäuscht sehen. Es handelt sich vielmehr um die zusammenhängende Darlegung der Anschauungen, welche sich der Verfasser von den in Rede stehenden Problemen gebildet hat, so dass das Werk mehr den Charakter einer erweiterten Abhandlung, als den eines Unterrichtswerkes besitzt. Dadurch wohnt ihm, wie den früheren Werken des Verfassers, eine gewisse Unzugänglichkeit bei, da es ihm in erster Linie auf die Darstellung seiner eigenen Auffassung der einzelnen Fragen unter stillschweigender oder nur sehr kurz motivierter Ablehnung aller anderen ankommt. Dementsprechend wird zwar der Fachmann eine grosse Anzahl von nützlichen und anregenden Tatsachen und Gedanken in dem Buche finden, einen breiteren Einfluss aber durch die Gewinnung junger Arbeitskräfte wird es schwerlich ausüben. Kennzeichnend für diesen besonderen Charakter des Werkes ist unter anderem der Umstand, dass die Erörterung des Phasengesetzes nicht, wie das aus guten pädagogischen Gründen meist geschieht, an den Anfang, sondern an den Schluss der ganzen Darstellung gelegt worden ist. *W. O.*

The Osmotic Pressure of Aqueous Solutions. Report on Investigations Made in the Chemical Laboratory of the Johns Hopkins University During the Years 1899—1913 by H. N. Morse. Washington, D. C. Published by the Carnegie Institution of Washington. V + 222 Seiten.

Der hier vorliegende Band ist eine Zusammenfassung der Arbeiten, welche der Verfasser seit 15 Jahren ausgeführt hat, zum Teil allein, zum Teil mit verschiedenen Mitarbeitern, um die Bestimmungsmethoden des osmotischen Druckes so genau wie möglich zu gestalten. Die Aufgabe, welche schon in der Darstellung ihres ersten Entdeckers W. Pfeffer sich als eine recht schwierige gekennzeichnet hat, wies gegenüber den hochgesteigerten Ansprüchen, die man an ein Präzions-

verfahren stellt, ganz unerwartet grosse Widerstände auf. Es muss daher dem Forscher, der ein halbes Menschenleben an die Überwindung dieser Schwierigkeiten gewendet hat, um so mehr der Dank dafür ausgesprochen werden, als er sein Ziel tatsächlich zuletzt in überaus erfreulicher Weise erreicht hat.

Die gewonnene Technik hat er dann benutzt, um an einer kleinen Anzahl von Stoffen innerhalb eines ausgedehnten Gebietes von Temperaturen und Konzentrationen Messungen anzustellen, deren Resultate dann in Tabellen mitgeteilt worden sind. Die untersuchten Stoffe waren Zucker, Glucose, Dextrose und Mannit. Das Ergebnis ist im allgemeinen eine durchgehende quantitative Bestätigung der Theorie vom osmotischen Druck, an welche sich wertvolle Hinweise über das Verhalten konzentrierter Lösungen schliessen.

Von jedem Lehrer und Forscher der physikalischen Chemie werden diese Arbeiten als grundlegend angesehen werden; auf sie wird für jede Ausdehnung und Spezialisierung der Theorie stest gebührende Rücksicht zu nehmen sein.

W. O.

Die Kultur der Gegenwart, ihre Entwicklung und ihre Ziele, herausgegeben von Paul Hinneberg. Dritter Teil, Mathematik, Naturwissenschaften, Medizin, dritte Abteilung, Anorganische Naturwissenschaften. Erster Band: Physik. Verlag von B. G. Teubner in Leizig und Berlin 1915. VIII + 762 Seiten. Preis geb. M. 24.—.

Die dem ausgedehnten Gesamtwerke vorliegende Aufgabe, der Gegenwart ein anschauliches Bild von dem Zustande jeder einzelnen Wissenschaft zu geben, ist für die Physik zurzeit besonders schwierig zu lösen. Denn diese befindet sich in einer Umwälzung ihrer fundamentalen Begriffe, von einer Tiefe und Tragweite, wie sie seit Jahrhunderten nicht dagewesen ist. So liegt zurzeit nicht sowohl ein festgegründetes Gesamtgebäude vor, an dem nur einzelne Teile noch der Ausarbeitung harren, sondern wir haben es vielmehr mit einem schnell veraltenden Bau zu tun, der an vielen Stellen Konstruktionen enthält, die wir gegenwärtig bereits grundsätzlich nicht mehr als haltbar ansehen können, sie aber durch die besseren zu ersetzen, wir noch nicht Zeit und Arbeitsmöglichkeit gefunden haben.

In dem vorliegenden Bande, zu dessen Mitarbeiter die ersten Forscher Deutschlands gehören, tritt dieser Umstand dadurch zutage, dass nach einer summarischen Darstellung der Physik gemäss der alten Einteilung in Mechanik, Akustik, Wärmelehre, Elektrizitätslehre und Lehre vom Licht noch ein ziemlich ausgedehnter Anhang folgt, welcher den Titel: Allgemeine Gesetze und Gesichtspunkte erhalten hat und als der Sammelplatz für diejenigen Teile der modernen Physik dient, welche eben im Begriffe sind, den alten Rahmen zu sprengen. Wir finden hier folgende Aufsätze: Verhältnis der Präzisionsmessungen zu den allgemeinen Zielen der Physik von Warburg, die Erhaltung der Energie und die Vermehrung der Entropie von Hasenöhrl, das Prinzip der kleinsten Wirkung von Planck, die Relativitätstheorie von Einstein, phänomenologische und atomistische Betrachtungsweise von Voigt, Verhältnis der Theorien zueinander von Planck.

Da es sich, wie bereits bemerkt, um Arbeiten der ersten Forscher Deutschlands handelt, so ist eine Kritik des Gebotenen nicht wohl am Platze. Man hat den Autoren vielmehr dankbar zu sein, dass sie die Aufgabe, ihre Wissenschaft für weitere Kreise darzustellen, als nicht zu gering angesehen haben, um sich ihr mit der gewohnten Gewissenhaftigkeit und Geistesschärfe zu unterziehen. Wohl

aber bedingt dieser Umstand, dass das gesamte Werk doch im grossen und ganzen vielleicht etwas konservativer ausgefallen ist, als es der gegenwärtigen durchschnittlichen Stimmung innerhalb der Physik entspricht. Bei dem stark historischen Zug des ganzen Unternehmens passt sich aber diese Darstellungsweise sehr gut dem allgemeinen Rahmen an, und für den Historiker der Zukunft wird es von hohem Werte sein, zu sehen, wie sich im allgemeinen die verschiedenen Kapitel des grossen Gebietes im Jahre 1915 der deutschen Wissenschaft dargestellt haben.

W. O.

Über künstliche Ernährung und Vitamine von F. Röhmann. (Die Biochemie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Kanitz II.) 150 Seiten, 19 Textfiguren und 2 Tafeln. Berlin, Verlag von Gebrüder Borntraeger, 1916. Einzelpreis M. 7.—, Subskriptionspreis M. 5.80.

Der Name Vitamin ist von C. Funk eingeführt worden, der auf Grund der Versuche G. Hopkins und eigener Betrachtungen zu der Überzeugung kam, dass für die Ernährung nicht nur im alten Liebigschen Sinne die verschiedenen organischen Verbindungen: Eiweissstoffe, Kohlenhydrate und Fette erforderlich sind, sondern dass dazu noch besondere Stoffe katalytischen Charakters unentbehrlich sind, welche in der „natürlichen“ Nahrung, d. h. den Nahrungsgemischen, wie sie aus lebenden Pflanzen oder Tieren ohne wesentliche Veränderung gewonnen werden, enthalten sind, in „künstlicher“, d. h. aus mehr oder weniger gereinigten chemischen Individuen bestehenden Gemischen, aber nicht vorkommen. Bunges und Lunins Versuche hatten gezeigt, dass, trotzdem jene Liebigschen Komponenten und auch die Aschebestandteile in bestimmten Nahrungsgemischen vorhanden waren, diese doch nicht genügten, um Tiere am Leben und fortpflanzungsfähig zu erhalten, während verhältnismässig kleine Zusätze natürlicher Nahrungsstoffe diese Schwierigkeiten beseitigten. Der Verfasser der vorliegenden Schrift hat sich nun die Aufgabe gestellt, nachzuweisen, dass die Lehre von den Vitaminen als notwendigen katalytischen Bestandteilen der Nahrungsmittel, denen im übrigen die allgemeinen Eigenschaften der Fermente zukommen, nicht haltbar oder mindestens nicht notwendig sei. Er erklärt vielmehr die Unfähigkeit gewisser, aus Eiweissstoffen, Fetten und Kohlehydraten nebst Salzen bestehenden Nahrungsgemische, Tiere gesund und fortpflanzungsfähig zu erhalten, durch die Annahme, dass in dem verwendeten Eiweiss gewisse Gruppen fehlen, welche für das spezifische Eiweiss der betreffenden Tierart wesentlich sind. Es seien „unvollständige“ Eiweissarten, und die Nährfähigkeit würde hergestellt, sowie durch Zusatz anderer, gleichfalls gereinigter oder künstlicher Eiweissstoffe, welche diese Gruppen enthalten, für „Vollständigkeit“ gesorgt wird.

Der Berichterstatter kann nicht unternehmen, zwischen diesen Gegensätzen zu entscheiden, zumal die ganze Angelegenheit offenbar noch sehr ausgiebiger experimenteller Bearbeitung bedarf, bis sie allseitig geklärt ist. Insbesondere erscheint die Lehre von den unvollständigen Eiweissstoffen nur als ein Versuch der Erklärung, nicht aber als eine Theorie, die durch den Nachweis der in einem gegebenen Fall fehlenden Gruppen und den ihres Vorhandenseins in solchen Zusätzen, durch welche die Erhaltungsfähigkeit des Nahrungsmittels hergestellt ist, gesichert wäre. Um aber dem Autor des Werkes selbst seine These vortragen und begründen zu lassen, hält er es für angemessen, die von diesem gegebene Zusammenfassung hier wiederzugeben.

„Es wurde eine Übersicht über die Stoffwechselversuche gegeben, durch die man den Nährwert verschiedener Eiweissstoffe festzustellen versuchte und weiterhin gezeigt, wie es mir, ausgehend von den Versuchen G. Bunges und Lunins allmählich gelungen ist, Tiere dauernd bei vollkommenem Wohlbefinden zu erhalten mit einer „künstlichen“ Nahrung, die tagein tagaus nur aus den wesentlichen Nahrungsstoffen Eiweiss, Fetten, Kohlehydraten uud Salzen bestand. Es war dies auch möglich mit einem Nahrungsgemisch, in welchem das Vorhandensein von „Vitaminen“ meiner Meinung nach mit Sicherheit ausgeschlossen ist.

Hierdurch behält die Lehre vom Stoffwechsel die Grundlage, die sie bisher hatte: Eiweiss, Fette, Kohlehydrate und Salze allein bedarf der Organismus für seine dauernde Erhaltung und, soweit man dies nach dem vorliegenden Beobachtungsmaterial sagen darf, genügen diese Stoffe anscheinend auch für die Erzeugung und Aufzucht der Nachkommenschaft.

„Akzessorische“ Nahrungsstoffe sind mindestens zur dauernden Erhaltung ausgewachsener Tiere nicht notwendig. Stoffe wie Lezithine, Nukleinsäuren und phosphorhaltige Eiweissstoffe erzeugt der Körper synthetisch.

Die Versuche mit künstlicher Ernährung zerstören zugleich weitverbreitete Vorurteile wie die, dass eine einförmige Nahrung dem Organismus unter allen Umständen Schaden bringen muss, oder die von der Notwendigkeit von Extraktivstoffen, die als Reize für die Funktion der Verdauungsdrüsen u. a. unentbehrlich seien.

Die weiter mitgeteilten Versuche, und unter diesen besonders die Versuche von Th. B. Osborne und L. B. Mendel, erweiterten unsere Kenntnisse sehr wesentlich in der Beziehung, dass sie in höchst anschaulicher Weise den verschiedenen physiologischen Wert der verschiedenen Eiweissstoffe erkennen liessen. Mit gewissen Eiweissstoffen der Zerealien und Leguminosen gelingt die Aufzucht junger Tiere nicht, während dies mit anderen pflanzlichen und tierischen Eiweissstoffen möglich ist. Die ersteren sind „unvollständige“, die letzteren „vollständige“ Eiweissstoffe. Die Mängel bei der Ernährung mit „unvollständigen“ Eiweissstoffen werden nach den Versuchen von Osborne-Mendel durch Zufuhr von „Ergänzungsstoffen“ ausgeglichen, welche dem Organismus die den „unvollständigen“ Eiweissstoffen fehlenden Atomgruppen zu liefern vermögen.

Auf Grund dieser Erfahrungen wurde die Vermutung ausgesprochen, dass da, wo „unvollständige“ Eiweissstoffe in pflanzlichen Samen vorkommen, sich auch die dem Eiweiss fehlenden Atomgruppen in Form von „Ergänzungsstoffen“ finden. Die Beobachtungen von C. Funk u. a. über die in Alkohol löslichen Bestandteile der Reiskleie beweisen meiner Ansicht nach nicht die Existenz von „Vitaminen“, d. h. von allgemein verbreiteten, für die Ernährung unter allen Umständen unentbehrlichen Stoffen, sondern deuten auf das Vorhandensein von Ergänzungsstoffen, die für die Ernährung eines Tieres in dem Falle unentbehrlich sind, dass die Nahrung als Eiweiss ausschliesslich die Eiweissstoffe des Reis enthält.

Die kritische Betrachtung alles dessen, was die Existenz von Vitaminen beweisen soll, zeigt, dass keine direkten Beweise für deren Vorhandensein vorliegen. Im besonderen wurde nachgewiesen, dass es keine „Avitaminosen“ gibt, d. h. Krankheiten, die dadurch entstehen, dass in der Nahrung „Vitamine“ fehlen. Unter Benutzung des vorhandenen Beobachtungsmaterials wurde der Versuch gemacht, Krankheiten wie Beri-Beri, Pellagra und Skorbut auf die einseitige und andauernde Ernährung mit „unvollständigen“ Eiweissstoffen zurückzuführen, ihre

Heilung und Verhütung auf die Zufuhr von „Ergänzungsstoffen“. Unter bestimmten Umständen sind also „Ergänzungsstoffe“ in der Nahrung notwendig, nämlich bei der Ernährung mit unvollständigen Eiweissstoffen. Aber „Ergänzungsstoffe“ sind prinzipiell etwas anderes als Vitamine. Sie sind nicht, wie es letztere sein sollen, allverbreitete Katalysatoren, sondern Stoffe, welche in ganz bestimmter chemischer Beziehung zu einem bestimmten Eiweissstoffe der Nahrung stehen.

Ganz unbegründet ist auch die Annahme, dass das Fehlen von Vitaminen eine Ursache für die Entstehung der Rachitis und Osteomalacie sei.“ *W. O.*

Conductivities and Viscosities in Pure and in Mixed Solvents. Radiometric Measurements of the Ionization Constants of Indicators, etc. von Harry C. Jones and Collaborators, Washington, D. C. Published by the Carnegie Institution of Washington, 1915. VII + 175 Seiten.

The Absorption Spektra of Solutions as Studies by means of the Radiomicrometer. The Conductivities, Dissociations and Viscosities of Solutions of Electrolytes in Aqueous, Non-Aqueous, and Mixed Solvents von H. C. Jones and Collaborators, Washington, D. C. Published by the Carnegie Institution of Washington, 1915. 7 + 202 Seiten.

Diese beiden Bücher sind Fortsetzungen jener sehr umfassend angelegten Arbeiten über die physikalischen Eigenschaften der Salzlösungen, mit denen der Verfasser seit einer langen Reihe von Jahren unsere Kenntnis auf diesem Gebiete bereichert. Abgesehen von der Beschaffung eines überaus mannigfaltigen Zahlenmaterials empfangen wir hier weitere Grundlagen für eine künftige vollständige Theorie der Lösungen, welche mit immer grösserer Sicherheit die Existenz von Verbindungen, sowohl des nicht gespaltenen Anteils, wie insbesondere der Ionen der gelösten Stoffe mit dem Lösungsmittel erkennen lassen. Daneben sind die beiden vorliegenden Bücher noch besonders wertvoll durch die eingehende Beschreibung der experimentellen Hilfsmittel, deren Pflege und Entwicklung sich der Hauptautor mit besonderem Nachdruck und Geschick hingibt. So wird beispielsweise die in der zweiten Monographie enthaltene Beschreibung eines hochempfindlichen und sehr stabilen Radiomikrometers all denen, die mit Strahlungsmessungen in irgendwelchem Zusammenhang zu tun haben, sehr willkommen sein. Kann doch der Berichterstatter persönlich angeben, dass es ihm für seine von dem hier vorliegenden Gebiet ganz weit entfernten Studien zur Farbenlehre von grossem Interesse gewesen ist. *W. O.*
